



SKRIPSI – TK 141581

**PRODUKSI GULA PEREDUKSI DARI
DEGRADASI ONGGOK LIMBAH TAPIOKA
MENGUNAKAN METODE SONIKASI DAN
HIDROTERMAL DENGAN PENAMBAHAN
KATALIS ASAM OKSALAT**

Oleh:

Rr. Siti Khansa Dwi Prini

NRP. 2313 100 144

Dewanta Renarda Prihartara

NRP. 2313 100 160

Dosen Pembimbing:

Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

NIP. 1964 06 08 1991 02 1001

Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng.Sc, Ph.D

NIP. 1977 05 29 2003 12 1002

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017**



FINAL PROJECT – TK 141581

**GLUCOSE PRODUCTION FROM
DEGRADATION OF CASSAVA BAGASSE OF
TAPIOCA WASTE BY USING SONICATION
AND HYDROTHERMAL METHOD WITH THE
ADDITION OF OXALIC ACID CATALYST**

By:

Rr. Siti Khansa Dwi Prini

NRP. 2313 100 144

Dewanta Renarda Prihartara

NRP. 2313 100 160

Advisor:

Dr. Ir. Sumarno, M.Eng

NIP. 1964 06 08 1991 02 1001

Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng.Sc, Ph.D

NIP. 1977 05 29 2003 12 1002

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY
SURABAYA
2017**

LEMBAR PENGESAHAN

“PRODUKSI GULA PEREDUKSI DARI DEGRADASI ONGGOK LIMBAH TAPIOKA MENGGUNAKAN METODE SONIKASI DAN HIDROTERMAL DENGAN PENAMBAHAN KATALIS ASAM OKSALAT”

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik
Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh
Nopember


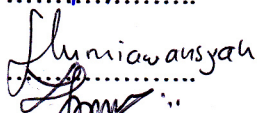
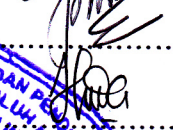
Oleh :

**RR. SITI KHANSA DWI PRINI
DEWANTA RENARDA P.**

**NRP. 2313100144
NRP. 2313100160**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Ir. Sumarno, M. Eng.
(Pembimbing I)
2. Firman K, S.T., M.Eng.Sc, Ph.D
(Pembimbing II)
2. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S
(Penguji I)
3. Prida Novarita T., S.T., M.T.
(Penguji II)


.....

.....

.....



Surabaya, Juli 2017

PRODUKSI GULA PEREDUKSI DARI DEGRADASI ONGGOK LIMBAH TAPIOKA MENGGUNAKAN METODE SONIKASI DAN HIDROTERMAL DENGAN PENAMBAHAN KATALIS ASAM OKSALAT

Nama : Rr. Siti Khansa Dwi P. (2313 100 144)
Dewanta Renarda P. (2313 100 160)
Dosen Pembimbing : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
Firman Kurniawansyah, ST,
M.Eng.Sc, Ph.D

ABSTRAK

Onggok merupakan limbah dari industri tepung tapioka yang masih memiliki kandungan pati sebesar 65,5%, selulosa 8,1% dan hemiselulosa 2,8% berat kering. Karbohidrat dapat dikonversi menjadi bahan kimia yang bernilai guna lebih tinggi seperti glukosa dan oligosakarida. Metode yang digunakan untuk mendegradasi onggok menjadi gula pereduksi adalah metode sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh waktu dan suhu reaksi pada proses sonikasi terhadap produksi gula pereduksi yang dihasilkan, dan mempelajari pengaruh perlakuan awal sonikasi dilanjutkan proses hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat terhadap produksi gula pereduksi yang dihasilkan. Penelitian ini diawali dengan membuat suspensi onggok dalam aquadest (1/20 (w/v)) yang kemudian dilakukan proses sonikasi dan hidrotermal sesuai dengan variabel yang telah ditentukan. Sampel yang diperoleh dipisahkan antara *liquid* dan *solid* untuk dianalisa. Liquid dianalisa dengan metode DNS (untuk glukosa) sedangkan *solid* dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD),

Differential Scanning Calorimetry (DSC), metode Anthrone (untuk pati dan selulosa) dan metode *Chesson* (untuk hemiselulosa, selulosa, dan lignin). Konsentrasi gula pereduksi pada saat sonikasi yaitu sebesar 0,359 mg/ml (Sonikasi 50°C, 40 menit). Pada hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat dan *Pretreatment* sonikasi 50°C, 70 menit didapatkan sebesar 0,733 mg/ml (Hidrotermal 160°C, 7,5 menit).

Kata kunci : onggok, degradasi, sonikasi, hidrotermal, glukosa

GLUCOSE PRODUCTION FROM DEGRADATION OF CASSAVA BAGASSE OF TAPIOCA WASTE BY USING SONICATION AND HYDROTHERMAL METHOD WITH THE ADDITION OF OXALIC ACID CATALYST

Name : Rr. Siti Khansa Dwi P. (2313 100 144)
Dewanta Renarda P. (2313 100 160)
Advisor : Dr. Ir. Sumarno, M.Eng
Firman Kurniawansyah, ST,
M.Eng.Sc, Ph.D

ABSTRACT

Cassava bagasse is solid waste of tapioca industry, having a high amount of carbohydrate (65.5% starch, 8.1% cellulose, 2.8% hemicellulose dry weight basis). The carbohydrate in cassava bagasse could be hydrolyzed to glucose and oligosaccharides by using several methods, such as sonication and hydrothermal with the addition of oxalic acid catalyst. The purposes of this research are to study the effect of reaction time and temperature of sonication process on the glucose produced, and study the effect of sonication pretreatment continued by hydrothermal process with the addition of oxalic acid catalyst on the glucose produced. This research is carried out as follows 1/20 (w/v) cassava bagasse suspension in aquadest is prepared, then this suspension is treated by sonication and hydrothermal. The degradation product containing solid and filtrate is separated. The liquid is analyzed by using DNS method (for glucose). And the solid is analyzed by using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Anthrone method (for starch and cellulose) and Chesson method (for hemicellulose, cellulose, and lignin). The concentration of

reducing sugar at sonication is 0,359 mg/ml (Sonication 50°C, 40 minutes). In hydrothermal with addition oxalic acid as a catalyst and pretreatment sonication 50°C, 70 minutes was obtained at 0,733 mg/ml (Hydrothermal 160°C, 7,5 minutes).

Keywords : Cassava bagasse, degradation, sonication, hydrothermal, glucose

KATA PENGANTAR

Puji syukur kami sampaikan ke hadirat Allah SWT karena hanya dengan rahmat dan berkah-Nya sehingga kami dapat menulis dan telah menyelesaikan proposal skripsi dengan judul **“Produksi Gula Pereduksi dari Degradasi Onggok Limbah Tapioka Menggunakan Metode Sonikasi dan Hidrotermal dengan Penambahan Katalis Asam Oksalat”**

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan laporan skripsi ini dapat selesai atas bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Juwari, ST, M.Eng. PhD, selaku Kepala Departemen S1 Teknik Kimia FTI-ITS.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Kepala Laboratorium Teknologi Material dan Dosen Pembimbing I, dan Bapak Firman Kurniawansyah, ST, M.Eng.Sc, Ph.D selaku Dosen Pembimbing II atas bimbingan dan arahan yang sudah diberikan.
3. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T., MT selaku Koordinator Program Studi S1 Departemen Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
4. Bapak dan Ibu Dosen pengajar dan seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia FTI-ITS.
5. Orang tua dan seluruh keluarga kami yang telah memberikan dukungan, doa, dan kasih sayang kepada kami.
6. Teman-teman di Laboratorium Teknologi Material yaitu Polymer's Crew yang telah memberikan bantuan, dukungan, dan semangat dalam pembuatan Tugas Akhir ini
7. Teman-teman K-53 dan teman teman kami yang telah memberikan saran dan motivasi dalam pembuatan Tugas Akhir ini serta seluruh pihak yang tidak dapat penyusun sebutkan satu per satu, yang turut membantu penyusun

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan tugas akhir ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik

yang membangun dari semua pihak sangat diharapkan untuk kesempurnaan laporan ini.

Surabaya, 10 Juli 2017
Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
BAB I PENDAHULUAN	
I.1 Latar Belakang	1
I.2 Perumusan Masalah	5
I.3 Tujuan Penelitian	6
I.4 Manfaat Penelitian	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
II.1 Onggok	9
II.2 Kandungan Utama dalam Onggok	10
II.3 Asam Oksalat	14
II.4 Sonikasi	16
II.5 Hidrotermal	21
II.6 Properti dari HCW	22
II.7 Mekanisme Reaksi Pati dalam Asam	23
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
III.1 Bahan Penelitian	25
III.2 Peralatan Penelitian	26
III.3 Variabel Penelitian	28
III.4 Prosedur Penelitian	28
III.5 Diagram Blok Pembuatan Reaktan	30
III.6 Diagram Blok Proses Sonikasi	30
III.7 Diagram Blok Proses Hidrotermal	31
III.8 <i>Sampling</i>	32
III.9 Analisa Produk	32

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
IV.1 Proses Sonikasi.....	35
IV.2 Proses Hidrotermal dengan <i>Pretreatment</i> Sonikasi dan Penambahan Katalis	43
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	
V.1 Kesimpulan.....	51
V.2 Saran	51
DAFTAR PUSTAKA	xiii
DAFTAR NOTASI	xvii
APPENDIKS	xix

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1 Struktur Amilosa.....	10
Gambar II.2 Struktur Amilopektin	11
Gambar II.3 Struktur Selulosa dengan Ikatan Intra dan Intermolekuler	13
Gambar II.4 Struktur Hemiselulosa.....	14
Gambar II.5 Mekanisme Reaksi Hidrolisis Ikatan Glikosidik Menggunakan Katalis Asam Dikarboksilat.....	15
Gambar II.6 Mekanisme Hidrolisa Selulosa	15
Gambar II.7 Fenomena Gelembung Akustik.....	17
Gambar II.8 Kavitasi Akustik dalam Media Liquid Homogen	18
Gambar II.9 Kavitasi Akustik Liquid dalam <i>Suspended Solid</i> .	19
Gambar II.10 Kavitasi pecahnya gelembung pada atau dekat permukaan padatan.....	20
Gambar II.11 Kavitasi Akustik Sistem Heterogen Liquid/Liquid	20
Gambar II.12 Diagram Fase Air.....	21
Gambar II.13 Mekanisme Reaksi Pati dalam Asam.....	24
Gambar II.14 Mekanisme Reaksi Hidrolisis Selulosa dalam Proses Hidrotermal	24
Gambar III.1 Peralatan Proses Sonikasi.....	26
Gambar III.2 Peralatan Proses Hidrotermal	27
Gambar III.3 Penentuan Derajat Kristalinitas	33
Gambar IV.1 Pengamatan Visual Hasil Proses Sonikasi pada (a) suhu 50°C dengan waktu sonikasi 0 menit, (b) 40 menit, (c) 80 menit, (d) suhu 60°C dengan waktu sonikasi 0 menit, (e) 40 menit, (f) 80 menit	36
Gambar IV.2 Pengaruh Waktu Sonikasi terhadap Konsentrasi Gula Pereduksi pada Berbagai Suhu Sonikasi	37
Gambar IV.3 Perubahan Kadar Pati dari Onggok terhadap Waktu Sonikasi pada Berbagai Suhu Sonikasi....	39
Gambar IV.4 Perubahan Kadar Selulosa dari Onggok terhadap Waktu Sonikasi pada Suhu 50°C.....	40

Gambar IV.5 Hasil Analisa SEM dengan perbesaran 1500x dari (a) Onggok Murni, (b) Onggok setelah Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (c) selama 70 menit.....	41
Gambar IV.6 Ilustrasi Pengaruh Sonikasi terhadap Onggok....	42
Gambar IV.7 Pengaruh Waktu Proses Hidrotermal terhadap Konsentrasi Gula Pereduksi pada Suhu 160°C, Tekanan 200 bar dengan Penambahan Katalis dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit dan 70 menit	44
Gambar IV.8 Mekanisme Reaksi Terserangnya Ikatan Glikosidik oleh ion H ⁺ dari Ionisasi Air saat Hidrotermal....	45
Gambar IV.9 Mekanisme Reaksi Hidrolisis Ikatan Glikosidik Menggunakan Katalis Asam Dikarboksilat.....	46
Gambar IV.10 Hasil Analisa SEM dari (a) Onggok setelah Hidrotermal pada suhu 160°C, Tekanan 200 bar dengan Penambahan Katalis dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (b) dan 70 menit	46
Gambar IV.11 Ilustrasi Pati setelah Proses Sonikasi dan Hidrotermal dengan Penambahan Katalis	47
Gambar IV.12 Grafik XRD dari (a) Onggok Murni, (b) Onggok setelah Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (c) selama 70 menit, (d) Onggok setelah Hidrotermal pada suhu 160°C, Tekanan 200 bar dengan Penambahan Katalis dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (e) dan 70 menit	49
Gambar A.1 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Glukosa Metode DNS.....	xxii
Gambar A.2 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Glukosa Metode Anthrone Pati	xxvi
Gambar A.3 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Metode Anthrone Selulosa	xxxi
Gambar A.4 Penentuan Derajat Kristalinitas	xxxiv

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Komposisi Kimia Onggok	9
Tabel A.1	Tabel Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (Gula Pereduksi)	xxi
Tabel A.2	Nilai Absorbansi Metode DNS pada Berbagai Konsentrasi	xxi
Tabel A.3	Contoh Hasil Perhitungan Konsentrasi Gula Pereduksi	xxii
Tabel A.4	Tabel Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (Pati)	xxv
Tabel A.5	Nilai Absorbansi Metode Anthrone Pati pada Berbagai Konsentrasi	xxvi
Tabel A.6	Contoh Hasil Perhitungan Kadar Pati	xxvii
Tabel A.7	Tabel Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (Selulosa)	xxx
Tabel A.8	Nilai Absorbansi Metode Anthrone Selulosa pada Berbagai Konsentrasi	xxxi
Tabel A.9	Contoh Hasil Perhitungan Kadar Selulosa	xxxii
Tabel A.10	Perhitungan Analisa Chesson untuk Onggok Murni	xxxiii
Tabel A.11	Hasil Perhitungan XRD untuk Onggok Murni dan Setelah di Proses	xxxiv

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Sebagai negara tropis, Indonesia memiliki hasil pertanian yang besar, salah satunya adalah singkong. Singkong memiliki kandungan karbohidrat tinggi (30-35%) yang menyebabkan sekitar 70% dari produksi singkong digunakan untuk bahan pangan dan sisanya digunakan sebagai bahan baku untuk produksi tepung tapioka. Produksi tepung tapioka di Indonesia mencapai 15-16 juta ton per tahun. Industri ini menghasilkan limbah yang salah satunya adalah limbah padat yang disebut onggok.

Dalam pengolahan 1 ton umbi singkong, pabrik tapioka menghasilkan 145,8 kg onggok basah. Komposisi utama dalam onggok adalah pati sebesar 65,5% berat kering, selulosa sebesar 8,1% berat kering, hemiselulosa dan lignin sebesar 2,8% dan 2,2% berat kering (Djuma'ali, 2013). Karena kandungan bahan organik yang besar, keberadaan onggok dapat menyebabkan beberapa masalah lingkungan, diantaranya adalah onggok dapat menimbulkan bau tak sedap jika dibiarkan dalam waktu yang lama akibat penguraian oleh mikroorganisme. Selain itu, pembuangan onggok di sembarang tempat dapat mencemari lingkungan dan sungai yang menjadi tempat pembuangan. Padahal, pati, selulosa dan hemiselulosa dalam onggok dapat menjadi sumber karbohidrat yang potensial. Karbohidrat tersebut dapat dikonversi menjadi berbagai macam bahan kimia maupun produk yang bernilai guna lebih tinggi, seperti glukosa dan oligosakarida. Penggunaan onggok untuk mengubah karbohidrat menjadi produk yang bernilai guna tinggi diharapkan dapat membantu mengatasi masalah pembuangan limbah di industri tapioka (Hermiati, dkk, 2012).

Pada skala laboratorium, beberapa metode untuk mendegradasi onggok menjadi monosakarida maupun

oligosakarida telah banyak dikembangkan, baik menggunakan asam maupun proses enzimatik. Namun, kedua proses tersebut masing-masing memiliki kelemahan, seperti pada proses degradasi menggunakan asam dihasilkannya produk degradasi lanjut dari gula pereduksi seperti furfural dan 5-hydroxymethylfurfural. Selain itu, proses ini menghasilkan limbah asam yang dapat menjadi masalah bagi lingkungan dan dapat menyebabkan korosi pada peralatan. Sedangkan kelemahan yang membatasi reaksi berbasis enzimatik adalah waktu reaksi yang dibutuhkan cukup lama, tingginya tingkat sterilisasi pada peralatan proses, dan biaya operasional yang tinggi terutama dalam penyediaan enzim (Yu, dkk, 2007).

Proses degradasi menggunakan asam dan enzim dirasakan kurang efektif dan efisien jika dilakukan sendiri tanpa adanya proses lanjutan. Hal ini menyebabkan banyak metode kombinasi yang dikembangkan untuk mendegradasi onggok dalam beberapa dekade terakhir. Metode-metode kombinasi tersebut, antara lain kombinasi proses sonikasi dengan enzim (Sriroth, dkk, 2000), kombinasi sonikasi dengan hidrolisis asam (Simanjuntak, dkk, 2014), maupun kombinasi proses hidrotermal dilanjutkan dengan metode enzimatik (Gaewchingduang dan Pengthemkeerati, 2010).

Sriroth, dkk (2000) melakukan penelitian tentang pengolahan onggok untuk meningkatkan penggunaan biomassa yang dilakukan dengan proses sonikasi dilanjutkan dengan proses enzimatik. Sonikasi dilakukan sebagai *physical treatment* untuk melepaskan pati dari *fibrous matrix*. Penelitian ini melaporkan bahwa setelah proses sonikasi 40 s, granula pati berhasil terlepas dari *fibrous matrix* yang ditunjukkan melalui analisis *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Lepasnya pati dari *fibrous matrix* dapat meningkatkan *starch recovery* pada onggok setelah dilakukan proses enzimatik.

Metode kombinasi menggunakan sonikasi dan hidrolisis asam juga dilakukan oleh Simanjuntak, dkk pada tahun 2014.

Proses sonikasi dalam penelitian ini dilakukan dengan menggunakan sonikator *bath* pada frekuensi 40 kHz dengan asam sulfat sebagai pengatur pH dari suspensi onggok. Penelitian ini melaporkan bahwa *yield* gula pereduksi tertinggi dari degradasi onggok dihasilkan pada pH = 2,0 ; suhu operasi 80 °C dengan waktu reaksi 90 menit.

Pada tahun 2010, Gaewchingduang dan Pengthemkeerati melakukan penelitian tentang peningkatan efisiensi gula pereduksi dari onggok dengan *pretreatment* hidrotermal dan dilanjutkan dengan proses enzimatik. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa *yield* gula pereduksi dari hidrolisis secara enzimatik semakin meningkat dengan semakin tingginya suhu operasi dan semakin lamanya waktu operasi pada *pretreatment* hidrotermal. *Yield* gula pereduksi tertinggi dihasilkan pada kondisi hidrotermal 125 °C dengan waktu reaksi selama 30 menit.

Beberapa metode kombinasi di atas mampu meningkatkan efisiensi waktu dan *yield* gula pereduksi yang dihasilkan. Namun, proses menggunakan asam dan enzim memiliki beberapa keterbatasan seperti yang telah diuraikan sebelumnya. Karena keterbatasan itulah, perlu dilakukan upaya mendegradasi onggok menjadi gula pereduksi menggunakan metode yang ramah lingkungan, efektif dan efisien dalam proses degradasi. Salah satu cara yang dapat digunakan adalah metode sonikasi maupun hidrotermal.

Degradasi dengan metode sonikasi akan memberikan perubahan struktur kimia dan fisika, seperti derajat kristalinitas, viskositas, solubilitas dan pH larutan (Luo, dkk 2008). Gelombang ultrasonik (frekuensi >20 kHz) dari proses sonikasi yang bekerja pada suspensi onggok dapat melepaskan pati dari *fibrous matrix* dalam struktur onggok (Sriroth, dkk, 2000) serta memotong ikatan intermolekuler dalam pati (Luo, dkk, 2008). Meningkatnya solubilitas onggok dalam air setelah proses sonikasi juga diharapkan dapat memudahkan proses degradasi.

Proses hidrotermal bekerja pada suhu dan tekanan dekat titik kritis. Kondisi ini memberikan perbedaan pada sifat air jika dibandingkan dengan air pada kondisi normal. Pada kondisi dekat titik kritis, air dapat bertindak sebagai asam sehingga memotong ikatan glikosidik pada polisakarida membentuk monomer dan oligomernya (Saka dan Ueno, 1999). Dengan sifat air pada kondisi tersebut, proses degradasi onggok dapat berjalan lebih cepat karena fungsi air sebagai katalis asam semakin besar. Hal ini telah dibuktikan oleh Nagamori dan Funazukuri (2004) bahwa pati dapat menjadi glukosa dalam waktu 4 menit pada suhu operasi 513 K. *Yield* glukosa tertinggi terjadi pada suhu operasi 473 K selama 25-35 menit.

Jenis asam yang digunakan pada hidrolisis onggok biasanya yaitu asam klorida, asam sulfat dan asam oksalat. Asam klorida dan asam sulfat termasuk dalam asam kuat sedangkan asam oksalat termasuk asam lemah. Asam kuat memiliki kekurangan yaitu dapat menyebabkan korosi pada peralatan. Asam oksalat adalah senyawa kimia yang mempunyai rumus $H_2C_2O_4$ dengan nama sistematis asam etanadionat. Asam dikarboksilat ini digambarkan dengan rumus $HOOC-COOH$, merupakan asam organik yang relatif kuat yaitu 10.000 kali lebih kuat dari asam asetat (Yusrin dan Mukaromah, 2010).

Asam oksalat merupakan jenis asam dikarboksilat yang dapat memberikan suasana asam dengan nilai *pKa* rendah dan dapat berperan sebagai katalis pada depolimerisasi selulosa dan degradasi glukosa. Pada penelitian (Moiser, 2002) terdapat perbandingan penggunaan asam dikarboksilat dan asam sulfat sebagai katalis. Asam dikarboksilat tidak mengkatalis degradasi glukosa, sedangkan asam sulfat mengkatalis degradasi glukosa pada air. Sehingga *yield* glukosa yang dihasilkan lebih besar menggunakan asam karboksilat dibandingkan dengan asam sulfat. Asam dikarboksilat memiliki potensi dalam konstruksi makromolekul organik untuk hidrolisis selulosa dengan cara meniru kerja enzim. Enzim ini memiliki dua kelompok

karboksilat, residu asam amino aspartik atau glutamat, menghidrolisis hubungan glikosida secara selektif dan terpadu. Dimana asam oksalat bertindak sebagai asam yang akan memotong ikatan glikosidik pada polisakarida dan membentuk monomer dan oligomernya untuk menghasilkan glukosa (Stein, dkk, 2010).

Penggunaan asam dilakukan untuk membantu proses pemutusan ikatan β -1,4-glikosida pada selulosa. Proses ini merupakan proses penting untuk menghasilkan glukosa yang diperoleh dari hasil hidrolisis selulosa. Menurut Balat (2011), pada proses hidrolisis dengan menggunakan asam akan bereaksi membentuk gugus H^+ yang dapat memecah ikatan glikosidik pada selulosa maupun hemiselulosa, sehingga akan terbentuk monomer-monomer gula sederhana

Dengan menggunakan metode sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat, diharapkan dapat menghasilkan gula pereduksi. Selain itu, apabila kedua metode tersebut dikombinasikan maka proses degradasi ongkok akan lebih efisien dalam hal waktu proses dan *yield* gula pereduksi yang dihasilkan.

I.2 Perumusan Masalah

Degradasi ongkok menjadi monosakarida dan oligosakarida telah banyak dikembangkan, antara lain menggunakan asam maupun enzimatik. Metode-metode tersebut tidak efisien karena membutuhkan waktu proses yang lama dan biaya operasional yang tinggi. Metode sonikasi dan hidrotermal merupakan proses yang ramah lingkungan dan mempunyai efisiensi yang tinggi dalam hal waktu proses dan konsentrasi produk yang dihasilkan.

Sonikasi adalah proses yang memanfaatkan intensitas bunyi tinggi (ultrasonik) hingga terbentuk kavitasasi akustik. Sehingga terjadinya peningkatan suhu yang menyebabkan tekanan uap di dalam gelembung meningkat sehingga terjadi

ledakan kavitasi dan menghasilkan radikal hidroksil dan hidrogen. Radikal hidroksil dan hidrogen berperan dalam pelepasan granula pati dari *fibrous matrix* pada onggok. Sedangkan proses hidrotermal berperan sebagai penghasil ion H^+ dan OH^- dari ionisasi air untuk memutus ikatan glikosidik pada polisakarida menghasilkan gula pereduksi. Adanya sistem yang homogen juga diharapkan mampu memudahkan terputusnya ikatan glikosidik pada proses tersebut. Pada proses hidrotermal ini juga menambahkan asam oksalat sebagai katalis. Asam oksalat bertindak sebagai katalis yang dapat memberikan suasana asam dengan nilai pK_a rendah. Dengan nilai pK_a yang rendah, ion H^+ yang dihasilkan akan semakin banyak sehingga dapat membantu dalam hal pemotongan ikatan glikosidik pada onggok dan membentuk monomer dan oligomernya untuk menghasilkan gula pereduksi. Kombinasi proses sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat dimaksudkan untuk mengoptimalkan *yield* reaksi yang dapat meningkatkan hasil gula pereduksi. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui pengaruh proses sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat terhadap produk glukosa yang dihasilkan dari degradasi onggok.

I.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mempelajari pengaruh waktu dan suhu reaksi pada proses sonikasi terhadap produksi gula pereduksi yang dihasilkan.
2. Mempelajari pengaruh perlakuan awal sonikasi dilanjutkan proses hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat terhadap produksi gula pereduksi yang dihasilkan.

I.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Penelitian ini diharapkan dapat mengetahui proses yang efektif (sonikasi dan hidrotermal) untuk menghasilkan produk yang diharapkan.
2. Penelitian ini diharapkan dapat menjadi peluang untuk memproduksi senyawa berbasis glukosa yang memiliki nilai ekonomis tinggi sebagai produk lain yang pemanfaatannya lebih luas
3. Penelitian ini juga diharapkan dapat memberikan kontribusi pengembangan metode degradasi menggunakan metode sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis pada degradasi onggok menjadi gula pereduksi agar dapat diterapkan dalam proses produksi berskala besar.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Onggok

Onggok adalah limbah dari pabrik tapioka (singkong) yang kering, padat, dan keras. Pengolahan umbi singkong menjadi tapioka menghasilkan limbah padat dalam bentuk onggok. Onggok merupakan sel-sel korteks dari umbi singkong yang belum tergerus oleh mesin pamarut. Di dalam sel-sel tersebut, terdapat granula pati yang masih terjebak di dalam sel dalam jumlah yang cukup besar. Onggok memiliki komposisi kimia sebagai berikut:

Tabel II.1 Komposisi Kimia Onggok

Komposisi Kimia (%)	A	B	C
Air	-	-	-
Protein	1,55	5,36	3,1
Lemak	0,12	1,78	0,2
Abu	1,7	0,64	5,7
Serat kasar	27,75	12,77	13,12
Pati	68,89	79,45	65,5

Sumber : A. Siroth, dkk (2000); B. Hermiati, dkk (2012) ; C. Djuma'ali (2013)

Menurut Kementrian Lingkungan Hidup (2009), industri tapioka skala besar umumnya dengan kapasitas 700 ton per hari dapat menghasilkan tapioka sebanyak 140 ton per hari dan onggok yang dihasilkan sejumlah 175 ton per hari. Berdasarkan jumlah dan kandungannya, onggok memiliki potensi besar untuk dimanfaatkan menjadi produk yang memiliki nilai guna lebih tinggi, salah satunya diproduksi sebagai monosakarida maupun oligosakarida. (Djuma'ali, 2013).

II.2 Kandungan Utama dalam Onggok

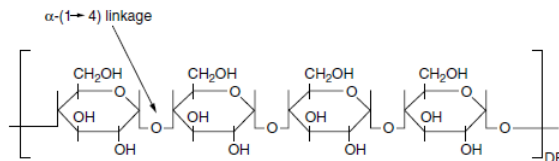
Onggok memiliki kandungan utama yaitu pati dan serat kasar karena pada saat ekstraksi tidak semua kandungan pati terikut dan tersaring bersama filtrat. Pati dan serat kasar merupakan komponen karbohidrat dalam onggok yang masih memiliki potensial untuk dimanfaatkan.

II.2.1 Pati

Pati merupakan polisakarida paling melimpah kedua setelah selulosa. Granula pati merupakan partikel semi-kristalin dengan ukuran 1-100 μm berdasarkan jenis tanamannya (Tester, 2004). Pati dapat dipisahkan menjadi dua fraksi utama berdasarkan kelarutan di dalam air panas. Sekitar 20% pati adalah amilosa (larut) dan 80% sisanya amilopektin (tidak larut) (Fessenden, 1986).

II.2.1.1 Amilosa

Hidrolisis lengkap amilosa menghasilkan hanya D-glukosa. Hidrolisis parsial menghasilkan maltosa sebagai satu-satunya disakarida. Disimpulkan bahwa amilosa adalah polimer linier dari α -D-Glukosa yang dihubungkan secara 1,4'. Beda antara amilosa dan selulosa ialah ikatan glikosidanya, β dalam selulosa dan α dalam amilosa. Perbedaan ini menyebabkan perbedaan sifat antara kedua polisakarida ini. (Fessenden, 1986)

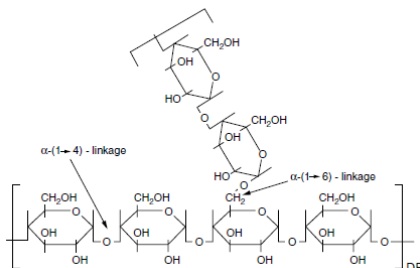


Gambar II.1 Struktur Amilosa (Cui, 2005)

II.2.1.2 Amilopektin

Amilopektin adalah komponen utama dari pati yang terdapat sekitar 65-85% di dalam granula pati (Bertoft, 2015). Seperti rantai dalam amilosa, rantai utama dari amilopektin mengandung 1,4- α -D-Glukosa. Tidak seperti amilosa, amilopektin bercabang sehingga terdapat satu glukosa ujung untuk kira-kira tiap 25 satuan glukosa. Ikatan pada titik percabangan ialah ikatan 1,6- α -glukosida.

Hidrolisis lengkap amilopektin hanya menghasilkan D-Glukosa. Namun, hidrolisis parsial menghasilkan suatu campuran disakarida maltosa dan isomaltosa, yang kedua ini berasal dari percabangan 1,6. Campuran oligosakarida yang diperoleh dari hidrolisis parsial amilopektin, yang biasa dirujuk sebagai dekstrin, digunakan untuk membuat lem, pasta dan kanji tekstil. Struktur dari amilopektin adalah sebagai berikut:



Gambar II.2 Struktur Amilopektin (Cui, 2005)

Perbandingan antara amilosa dan amilopektin akan berpengaruh terhadap sifat kelarutan dan derajat gelatinisasi pati (Jane dan Chen, 1992). Bila pati mentah dimasukkan ke dalam air dingin, granula patinya akan menyerap air dan membengkak. Namun demikian jumlah air yang terserap dan pembengkakannya terbatas. Air yang terserap tersebut hanya dapat mencapai kadar 30%. Peningkatan volume granula pati yang terjadi di dalam air pada suhu antara 55° sampai 65°C merupakan pembengkakan

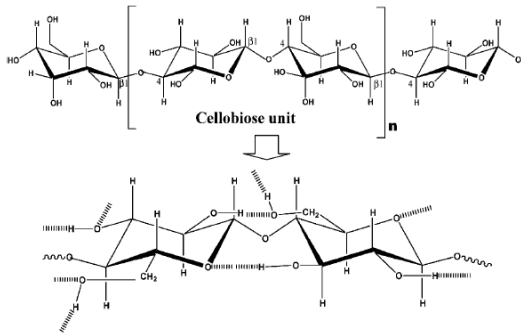
yang sesungguhnya, dan setelah pembengkakan ini granula pati dapat kembali pada kondisi semula. Granula pati dapat dibuat membengkak luar biasa, tetapi bersifat tidak dapat kembali lagi pada kondisi semula. Perubahan tersebut disebut gelatinasi. Suhu pada saat granula pati pecah disebut suhu gelatinasi yang dapat dilakukan dengan penambahan air panas. (Winarno, 2008)

II.2.2 Serat Kasar

Serat kasar merupakan serat tumbuhan yang tidak dapat larut dalam air. Serat kasar yang terdapat pada onggok mengandung hemiselulosa dan selulosa yang merupakan bagian terbesar dari komponen polisakarida non pati (Arnata, 2009).

II.2.2.1 Selulosa

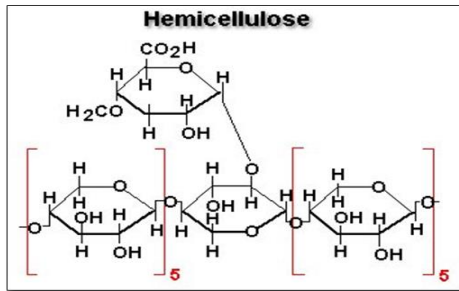
Selulosa merupakan serat-serat panjang yang bersama-sama hemiselulosa, pektin, dan protein membentuk struktur jaringan yang memperkuat dinding sel tanaman (Winarno, 2008). Polimer selulosa umumnya tersusun oleh monosakarida yang saling berhubungan pada posisi atom karbon 1 dan 4 oleh ikatan β -glukosida. Selulosa termasuk homopolimer linier dengan monomer berupa D-Glukosa yang saling berkaitan dengan ikatan β -1,4-glikosidik. Selulosa memiliki berat molekul rata-rata antara 300000-500000 sesuai dengan panjang rantai selulosa. Selulosa tidak dapat larut dalam air karena adanya ikatan hidrogen yang sangat kuat baik intra maupun intermolekuler. Penggunaan asam dan basa kuat dapat merenggangkan, memotong ikatan hidrogen, dan melarutkan selulosa. Ikatan hidrogen baik intra maupun intermolekuler pada selulosa dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar II.3 Struktur Selulosa dengan Ikatan Intra dan Intermolekuler (Yu, dkk, 2007)

II.2.2.2 Hemiselulosa

Hemiselulosa adalah polisakarida non selulosa yang pokok, terkandung dalam serat dengan berat molekul 4000–15.000 (Soenardi, 1976). Hemiselulosa terdapat dalam serat dan tergolong senyawa organik. Hemiselulosa juga terdapat di dinding sel bersamaan dengan selulosa, terutama di daerah amorf dan di dalam lamella tengah (Soenardi, 1976). Hemiselulosa mirip dengan selulosa yang merupakan polimer gula. Namun, berbeda dengan selulosa yang hanya tersusun dari glukosa, hemiselulosa tersusun dari bermacam-macam jenis gula. Monomer gula penyusun hemiselulosa terdiri dari monomer gula berkarbon 5 (C-5) dan 6 (C-6), misalnya: xylose dan arabinose untuk gula C-5 dan mannose, glukosa, galaktosa untuk gula C-6 (Yu, dkk, 2007). Hemiselulosa lebih mudah dihidrolisis daripada selulosa, tetapi gula C-5 lebih sulit difermentasi. Perbedaan hemiselulosa dengan selulosa yaitu hemiselulosa mudah larut dalam alkali tapi sukar larut dalam asam, sedangkan selulosa adalah sebaliknya. Rantai utama hemiselulosa dapat terdiri atas satu jenis monomer (homopolimer), seperti xilan, atau terdiri atas dua jenis atau lebih dari satu monomer (heteropolimer), seperti glukomannan. Rantai molekul hemiselulosa lebih pendek daripada selulosa (Winarno, 2008).



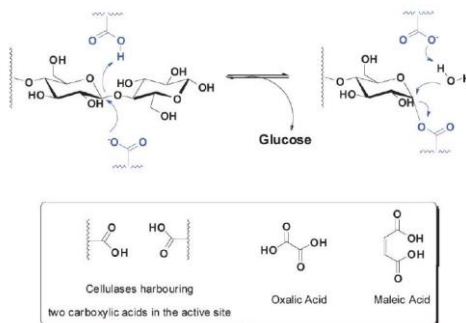
Gambar II.4 Struktur Hemiselulosa

II.3 Asam Oksalat

Asam oksalat merupakan bahan kimia yang dikonsumsi sebagai bahan pembantu maupun bahan baku industri-industri tertentu. Asam oksalat mempunyai rumus $C_2H_2O_4$. Asam oksalat digunakan dalam berbagai bidang industri, seperti manufaktur tekstil dan pengolahan permukaan logam, penyamakan kulit dan produksi kobalt. Sejumlah besar asam oksalat juga dikonsumsi dalam produksi agrokimia, farmasi dan turunan kimia lainnya (Kirk Othmer, 2007).

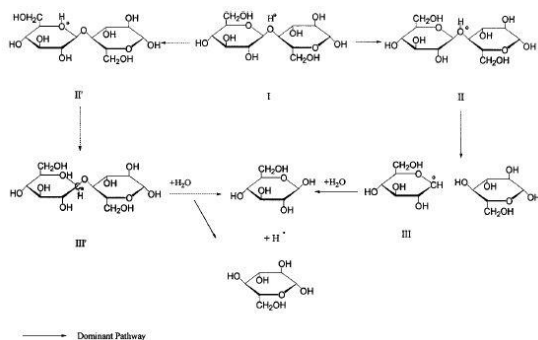
Asam oksalat merupakan jenis asam dikarboksilat yang dapat memberikan suasana asam dengan nilai pK_a rendah dan dapat berperan sebagai katalis pada depolimerisasi selulosa dan degradasi glukosa. Pada penelitian (Moiser, 2002) terdapat perbandingan penggunaan asam dikarboksilat dan asam sulfat sebagai katalis. Asam dikarboksilat tidak mengkatalis degradasi glukosa, sedangkan asam sulfat mengkatalis degradasi glukosa pada air. Sehingga *yield* glukosa yang dihasilkan lebih besar menggunakan asam karboksilat dibandingkan dengan asam sulfat. Asam dikarboksilat memiliki potensi dalam konstruksi makromolekul organik untuk hidrolisis selulosa dengan cara meniru kerja enzim. Enzim ini memiliki dua kelompok karboksilat, residu asam amino aspartik atau glutamat, menghidrolisis hubungan glikosida secara selektif dan terpadu. Dimana asam oksalat bertindak sebagai asam yang akan memotong ikatan glikosidik pada polisakarida dan membentuk

monomer dan oligomernya untuk menghasilkan glukosa (Stein, dkk, 2010).



Gambar II.5 Mekanisme Reaksi Hidrolisis Ikatan Glikosidik Menggunakan Katalis Asam Dikarboksilat (Stein, dkk, 2010)

Penggunaan asam dilakukan untuk membantu proses pemutusan ikatan β -1,4-glikosida pada selulosa. Proses ini merupakan proses penting untuk menghasilkan glukosa yang diperoleh dari hasil hidrolisis selulosa. Menurut Balat (2011), pada proses hidrolisis dengan menggunakan asam akan bereaksi membentuk gugus H^+ yang dapat memecah ikatan glikosidik pada selulosa maupun hemiselulosa, sehingga akan terbentuk monomer-monomer gula sederhana



Gambar II.6 Mekanisme Hidrolisa Selulosa (Xiang *et.al.*,2003)

II.4 Sonikasi

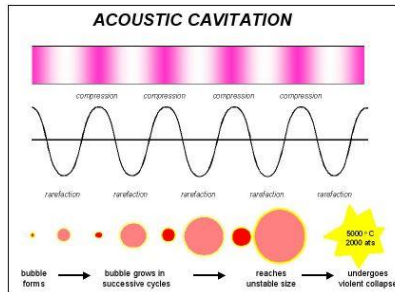
Gelombang suara berdasarkan frekuensinya, dapat dikelompokkan menjadi beberapa kelompok, yaitu infrasonik ($f < 20 \text{ Hz}$), sonik ($20 \text{ Hz} - 20 \text{ kHz}$), dan ultrasonik ($f > 20 \text{ kHz}$). Gelombang ultrasonik umumnya memiliki *range* frekuensi 20 kHz hingga 500 MHz.

Sonikasi merupakan suatu proses mekano-kimia yang terjadi karena adanya gelombang ultrasonik yang bekerja pada sistem. Dengan intensitas bunyi yang tinggi (ultrasonik), akan terjadi kavitasi akustik.

II.4.1 Kavitasi Akustik

Perambatan gelombang ultrasonik dapat terjadi dalam medium padat, cair dan gas. Frekuensi yang diasosiasikan dengan gelombang ultrasonik pada aplikasi elektronik dihasilkan oleh getaran elastis dari sebuah kristal kuarsa yang diinduksikan oleh resonans dengan suatu medan listrik bolak-balik yang dipakaikan (efek piezoelektrik) (Gogate, 2006).

Dengan intensitas bunyi yang tinggi atau ultrasonik, maka akan terjadi kavitasi akustik. Kavitasi akustik menghasilkan pertumbuhan *micro-bubble* dalam liquid. *Micro-bubble* tersebut mengalami siklus pembentukan, pertumbuhan, dan keruntuhan impulsif gelembung dalam liquid (Suslick, 1994). Akustik oleh gelembung ini tidak stabil (*bubble collapse*) disebabkan karena adanya gangguan terbentuknya gelembung lain dan adanya resonansi saat siklus *compression*. Akibatnya terjadi efek mekanis seperti ekspansi mendadak pada gelembung hingga ukurannya tidak stabil dan terjadi pemecahan gelembung yang sangat cepat. (Mason & Peters, 2002).



Gambar II.7 Fenomena Gelembung Akustik

Bagian utama dari perangkat sonikasi adalah generator listrik ultrasonik. Perangkat ini membuat sinyal (biasanya sekitar 20 kHz) yang berkekuatan ke transduser. Transduser ini mengubah sinyal listrik dengan menggunakan kristal piezoelektrik, atau kristal yang merespon langsung ke listrik dengan menciptakan getaran mekanis dan kemudian dikeluarkan melalui probe. Probe sonikasi mengirimkan getaran ke larutan yang disonikasi. (Mason dan Peters, 2002)

II.4.2 Jenis Sistem Sonikasi

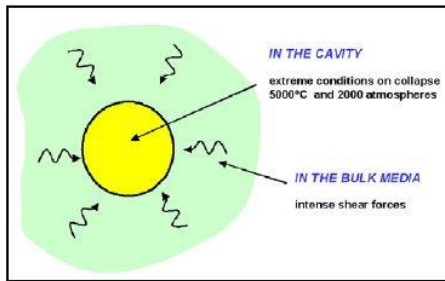
Kavitasi gelembung memiliki berbagai efek dalam medium cair tergantung pada jenis sistem di mana ia dihasilkan. Sistem ini secara luas dapat dibagi menjadi homogen liquid/liquid, heterogen solid/liquid dan heterogen liquid/liquid.

II.4.2.1 Sistem Homogen Liquid/Liquid

Sistem homogen adalah sistem yang terdiri dari campuran bahan atau lebih dalam fase yang sama. Karakteristik sistem homogen antara lain:

- a) Bidang batas antar komponen penyusun tidak ada.
- b) Komposisi komponen penyusun di setiap bagian campuran sama.
- c) Komponen padat dan komponen cair tidak memisah

Pada Sistem Homogen Cair/Cair mengalami 2 tahapan proses yang dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar II.8 Kavitasi Akustik dalam Media Liquid Homogen

Adapun tahapan prosesnya adalah sebagai berikut:

1. Dalam *bulk liquid* yang mengelilingi gelembung dimana gelembung pecah dengan cepat menghasilkan gaya geser yang dapat menghasilkan efek mekanik, dan
2. Dalam gelembung itu sendiri di mana setiap berbagai jenis pembentukannya akan mengalami kondisi ekstrim dari suhu dan tekanan pada pecahnya gelembung yang menyebabkan efek kimia. (Mason dan Peters, 2002)

II.2.4.2 Sistem Heterogen

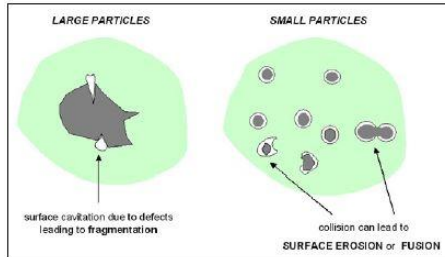
Sistem Heterogen adalah sistem yang terdiri dari dua bahan atau lebih yang memiliki fasa yang berbeda. Karakteristik sistem heterogen antara lain:

- a) Terdapat bidang batas antara komponen penyusunnya
 - b) Komposisi komponen penyusun disetiap bagian campurannya tidak sama.
 - c) Komponen padat akan memisah apabila didiamkan.
- Terdapat dua jenis sistem heterogen pada sistem sonikasi, yaitu :

1. Sistem Heterogen Solid/Liquid

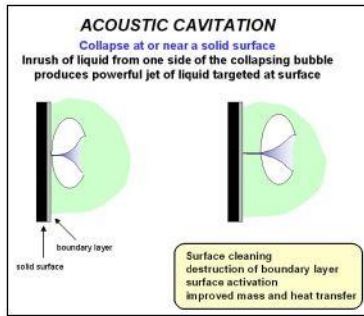
Kavitasi akustik dapat menghasilkan efek pada bubuk tersuspensi dalam cairan. Ketidaksempurnaan permukaan atau gas yang terperangkap dapat bertindak sebagai inti untuk pembentukan kavitasi gelembung pada permukaan partikel dan pecah pada permukaan berikutnya kemudian dapat menyebabkan *bubble jet* yang memecah bagian partikel. Pecahnya gelembung kavitasi dalam fasa cair dekat partikel dapat memaksa menjadi

gerak cepat. Dalam keadaan ini efek dispersif umum disertai dengan tabrakan interparticle yang dapat menyebabkan erosi, pembersihan permukaan dan pembasahan partikel serta pengurangan ukuran partikel. (Mason dan Peters, 2002)



Gambar II.9 Kavitasi Akustik Liquid dalam *Suspended Solid*

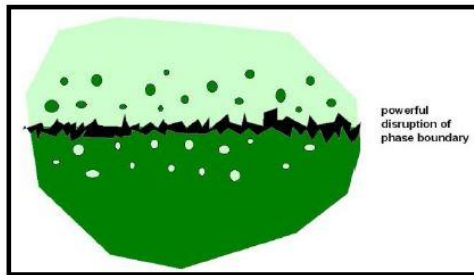
Tidak seperti kavitasi yang memecahkan gelembung dalam *bulk* cairan, pecahnya gelembung kavitasi pada atau dekat dengan permukaan padatan pada sistem heterogen solid-liquid adalah tidak simetris karena permukaan memberikan resistensi terhadap aliran cairan dari sisi itu. Hasilnya adalah arus masuk cairan terutama dari sisi gelembung dari permukaan menghasilkan tumbukan cairan yang kuat. Efeknya adalah setara dengan pengaliran tekanan tinggi dan merupakan penyebab ultrasonik digunakan untuk membersihkan. Efek ini juga dapat mengaktifkan katalis padat dan meningkatkan massa dan transfer panas ke permukaan oleh gangguan dari lapisan batas antar muka.



Gambar II.10 Kavitasi pecahnya gelembung pada atau dekat permukaan padatan

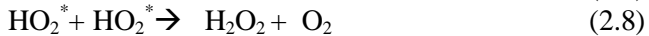
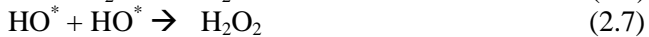
2. Sistem Heterogen Liquid/Liquid

Dalam heterogen liquid/liquid, pecahnya kavitasi di atau dekat antarmuka akan menyebabkan gangguan dan pencampuran, mengakibatkan pembentukan emulsi sangat halus. (Mason dan Peters, 2002)



Gambar II.11 Kavitasi Akustik Sistem Heterogen Liquid/Liquid

Dalam proses sonikasi, reaksi yang terjadi antara lain :

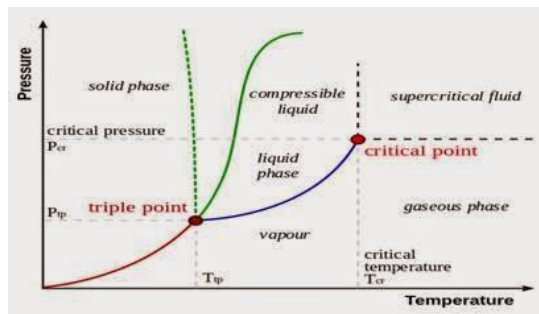


Karena energi yang dihasilkan oleh sonikator sangat tinggi, maka kondisi tersebut dapat mengubah air menjadi radikal hidroksil dan atom hidrogen. Radikal hidroksil sangat reaktif membentuk hidrogen peroksida. Dengan adanya oksigen, reaksi dengan atom hidrogen

dengan oksigen membentuk radikal hidroperoksil.
(Mason dan Peters, 2002)

II.5 Hidrotermal

Proses hidrotermal merupakan proses hidrolisis yang terjadi dalam air pada tekanan tinggi *Hot Compressed Water* (HCW) diikuti dengan reaksi termal (Sasaki, dkk, 1998). Secara umum, HCW dapat dijelaskan sebagai air yang berbeda pada daerah subkritis (daerah antara titik didih dan titik kritis) dan superkritis (daerah atas titik kritis). Pembagian daerah ini dapat dilihat pada diagram fase berikut:



Gambar II.12 Diagram Fase Air

Pada kondisi dekat titik kritis, air memiliki sifat fisik dan kimia yang berbeda pada kondisi normal.

Peningkatan suhu hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hydronium (H_3O^+) dan hidroksida (OH^-) hingga 100 kali lipat. Ini menyebabkan berbagai reaksi dengan air semakin mungkin terjadi dan hal ini mengikuti hukum Arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi. Tingginya produk ionisasi menunjukkan bahwa pada keadaan tersebut tersebut terdapat adanya asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai, 2002). Keadaan ini menjadikan kegunaan air semakin luas, disebabkan sifat asam dan basa

yang semakin kuat. Sehingga air dapat berperan sebagai katalisator, degradator, oksidator, dll.

Biomass mengandung banyak komponen yang dapat diproses dengan hidrotermal seperti glukosa, pati, selulosa, hemiselulosa dan lignin. Pati, selulosa dan hemiselulosa adalah glukosa dalam bentuk polimer yang dapat dipecah menjadi glukosa dalam bentuk monomer. Pati dapat dipecah menjadi glukosa dan lebih jauh lagi dapat diubah menjadi etanol. (Brunner, 2008).

II.6 Properti dari HCW

II.6.1 Kelarutan

Pada kondisi standar, air merupakan pelarut yang buruk bagi senyawa hidrokarbon dan gas. Sebaliknya pada kondisi dekat titik kritis, air merupakan pelarut yang sangat baik untuk garam-garam karena konstanta dielektriknya tinggi. Pada suhu dan tekanan mendekati titik kritis, konstanta dielektrik air mengalami penurunan drastis hingga mencapai harga kurang lebih 10. Pada kondisi ini sifat air berubah menyerupai metilen klorida yang merupakan pelarut non polar. Pada densitas yang rendah, air superkritis adalah pelarut yang buruk bagi senyawa-senyawa polar, akan tetapi menjadi pelarut yang baik untuk senyawa non polar maupun gas.

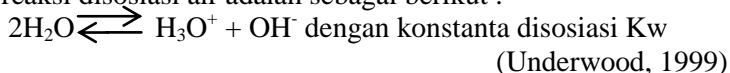
HCW dapat dikontrol dengan cara mengatur dua operasi tersebut. Kemampuan melarutkan dari HCW juga dapat dimodifikasi dengan mengatur dua parameter tersebut. Karena HCW pada daerah superkritis dapat melarutkan gas dengan sempurna, maka HCW dapat dimanfaatkan sebagai *solvent* dalam reaksi homogen dengan gas, salah satu contoh reaksinya adalah reaksi oksidasi. HCW dapat melarutkan oksigen dengan sempurna, sehingga reaksi oksidasi berjalan dengan efektif (Kruse et.al.,2006).

II.6.2 Konstanta Dielektrik

Konstanta dielektrik merupakan sifat yang dapat mempengaruhi efek polaritas dan sifat medium sebagai katalis asam atau basa. Konstanta dielektrik statis pada suhu 25°C yang bernilai 78.5 menurun drastis pada nilai 6 saat mencapai titik kritis, dengan begitu ini menjelaskan perbedaan sifat kelarutan pada kondisi *Super Critical Water* (SCW) dibandingkan dengan air normal. Properti dalam suatu pelarut juga berpengaruh terhadap rate reaksi dari suatu reaksi kimia. Selama reaksi akan terjadi transisi polaritas menjadi lebih tinggi ataupun lebih rendah dari keadaan awal. Konstanta dielektrik yang tinggi dapat menurunkan energi aktivasi akibat adanya transisi polaritas yang lebih tinggi dari keadaan awal.

II.6.3 Disosiasi Air

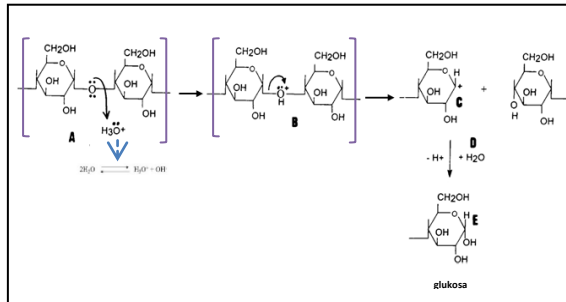
Pada sistem hidrotermal kondisi air subkritis akan menghasilkan ion hydrogen dan ion hidroksil yang dapat berperan sebagai katalis dalam reaksi hidrolisis. Persamaan kesetimbangan dari reaksi disosiasi air adalah sebagai berikut :



Peningkatan suhu hingga mendekati titik kritis dapat meningkatkan produksi ion hydronium (H_3O^+) dan ion hidroksida (OH^-) hingga 100 kali lipat sehingga bermacam-macam reaksi dengan air semakin mungkin terjadi, dan hal ini mengikuti hukum Arrhenius mengenai konstanta kecepatan reaksi.

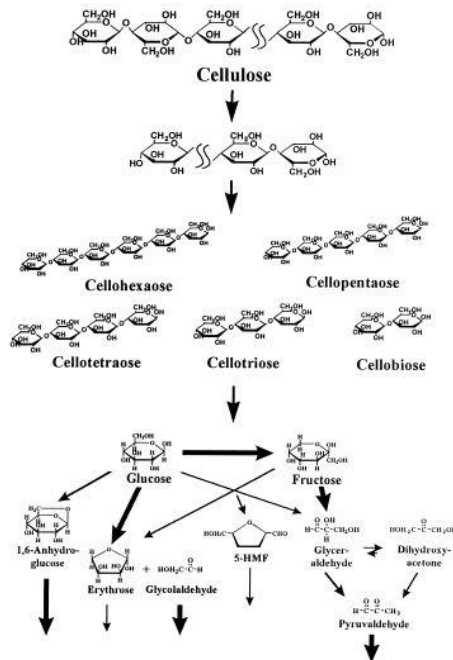
II.7 Mekanisme Reaksi Pati dan Selulosa dalam Asam pada Proses Hidrotermal

Pada kondisi asam, ion hydronium (H_3O^+) akan menyerang atom oksigen pada ikatan glikosidik (α -1,4) pada molekul pati. Selanjutnya electron pada salah satu ikatan karbon-oksigen berpindah ke atom oksigen yang menyebabkan ketidakstabilan.



Gambar II.13 Mekanisme Reaksi Pati dalam Asam (Hoover, dkk, 2000)

Sedangkan berikut adalah reaksi hidrolisis selulosa pada proses hidrotermal:



Gambar II.14 Mekanisme Reaksi Hidrolisis Selulosa dalam Proses Hidrotermal (Sasaki, dkk, 1997)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilakukan dengan membuat suspensi ongkok dalam aquadest (1/20 (w/v)) yang kemudian dilakukan proses sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat. Sampel yang diperoleh dari ketiga proses tersebut dipisahkan antara *solid* dan *liquid* untuk dianalisa. *Liquid* dianalisa dengan metode DNS (untuk gula pereduksi) sedangkan *solid* dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), metode Anthrone (untuk pati dan selulosa) dan metode *Chesson* (untuk hemiselulosa, selulosa, dan lignin).

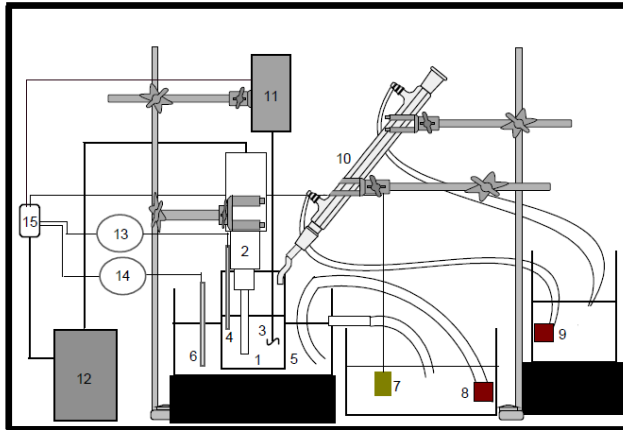
III. 1 Bahan Penelitian

- a) Ongkok
- b) *Aquadest*
- c) *Pressurizer Gas* : Gas N₂
- d) Larutan asam oksalat 0,2 M
- **Analisa dengan Metode DNS (untuk glukosa)**
 - D-Glukosa 99,9% (Merck)
 - Reagen 3,5-Dinitrosalicylic acid (DNS) (Sigma Aldrich)
 - NaOH (Merck)
 - Potassium sodium tartrate (Merck)
- **Analisa dengan Metode Anthrone (untuk kadar pati)**
 - D-Glukosa 99,9% (Merck)
 - Reagen Anthrone (Merck)
 - H₂SO₄ 95% (Merck)
 - *Perchloric Acid* 52% (Merck)
 - Etanol 80% (Merck)
- **Analisa dengan Metode Anthrone (untuk kadar selulosa)**
 - Selulosa 99,9 % (Merck)
 - Asam asetat 80% (Merck)

- Asam nitrat pekat (Merck)
- Reagen Anthrone (Merck)
- H_2SO_4 95% (Merck)

III.2 Peralatan Penelitian

III.2.1 Proses Sonikasi



Gambar III.1 Peralatan Proses Sonikasi

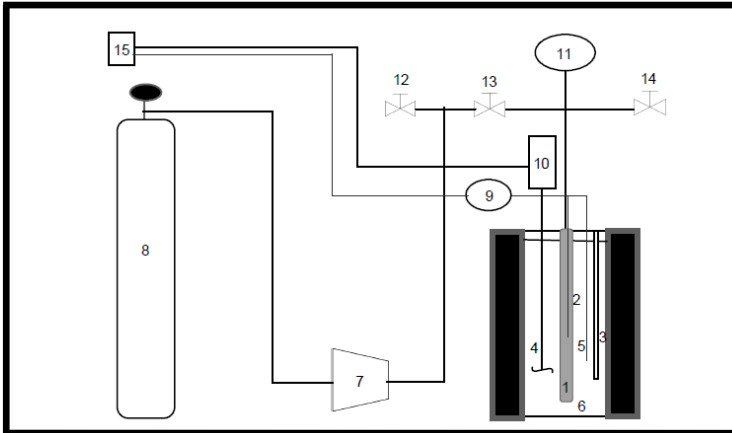
Keterangan:

- | | |
|--|-----------------------------------|
| 1. Reaktor ultrasonic | 9. Pompa |
| 2. Probe ultrasonik | 10. Kondensor <i>Reflux</i> |
| 3. Pengaduk | 11. Motor Pengaduk |
| 4. <i>Thermocouple</i> di reaktor | 12. Generator ultrasonik |
| 5. <i>Waterbath</i> | 13. <i>Temperature Controller</i> |
| 6. <i>Thermocouple</i> di <i>waterbath</i> | 14. <i>Temperature Controller</i> |
| 7. <i>Heater</i> | 15. Sumber Listrik |
| 8. Pompa | |

Spesifikasi :

Alat ultrasonik: *high-intensity ultrasonic processor VCX 500* Sonics and Materials Inc, USA (500 W, 20 kHz, 50 % *Amplitude*) dilengkapi dengan *Titanium Alloy probe transducer*. Konverter dibuat dari *piezoelectric lead zirconate titanate crystals*.

III.2.2 Proses Hidrotermal



Gambar III.2 Peralatan Proses Hidrotermal

Keterangan:

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1. Reaktor Hidrotermal | 9. <i>Temperature Controller</i> |
| 2. <i>Thermocouple</i> di Reaktor | 10. Motor Pengaduk |
| 3. <i>Heater</i> | 11. <i>Pressure Gauge</i> |
| 4. Pengaduk | 12. <i>Valve</i> |
| 5. <i>Thermocouple</i> di <i>Oil bath</i> | 13. <i>Valve Menuju Reaktor</i> |
| 6. <i>Oil bath</i> | 14. <i>Valve Menuju Udara</i> |
| 7. <i>Gas Booster</i> | 15. Sumber Listrik |
| 8. <i>N₂ Gas storage</i> | |

Spesifikasi:

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor *batch* yang terbuat dari *tubing stainless steel* jenis *super duplex*. *Tubing* diperoleh dari *Swagelok*. Dimensi dari reaktor antara lain, diameter luar 1/2 in, diameter dalam 0,9398 in, panjang 29 cm dengan volume 20 mL. Di dalam reaktor dipasang *thermocouple* tipe K dengan ukuran 1/16 in sebagai sensor agar suhu di dalam reaktor sesuai dengan *setting point*. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* (Hanyo) dengan pembacaan tekanan maksimum 350 kg_f/cm².

III.3 Variabel Penelitian

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah:

- a. Proses sonikasi
 1. Konsentrasi onggok = 1/20 (w/v) onggok dalam *aquadest*
 2. Waktu sonikasi = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80menit
 3. Suhu sonikasi = 50 °C dan 60 °C
- b. Proses hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat
 1. Onggok yang telah disonikasi pada suhu 50°C selama 10 menit dan 70 menit
 2. Larutan Asam Oksalat 0,2M
 3. Gas penekan = N₂
 4. Suhu hidrotermal = 160°C
 5. Tekanan hidrotermal = 200 bar
 6. Waktu hidrotermal = 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 12,5; 15; 17,5; 20menit

III.4 Prosedur Penelitian

III.4.1 Persiapan Bahan Baku

1. Mengeringkan onggok menggunakan tray dryer selama ± 12 jam.
2. Menggiling onggok yang telah keringkan menggunakan mesin penggiling dan mengayak onggok hingga ukurannya seragam (40 mesh).

III.4.2 Proses Sonikasi

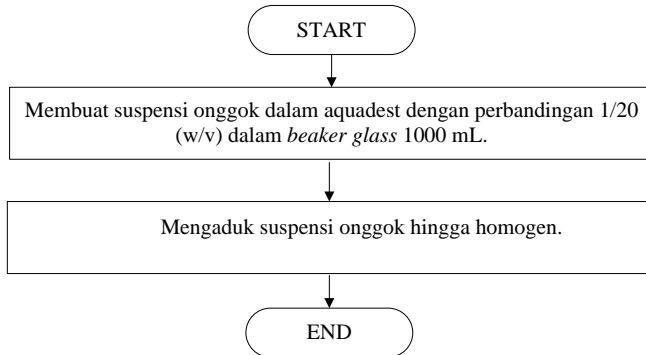
1. Persiapan bahan baku
 - a. Membuat suspensi onggok dalam *aquadest* dengan perbandingan 1/20 (w/v) dalam *beaker glass* 1000 mL.
 - b. Mengaduk suspensi onggok hingga homogen.
2. Tahap Proses Sonikasi

- a. Memasukkan *probe* sonikasi ke dalam *beaker glass* yang berisi suspensi onggok (600 mL).
- b. Melakukan proses sonikasi sesuai dengan variabel yang telah ditentukan.

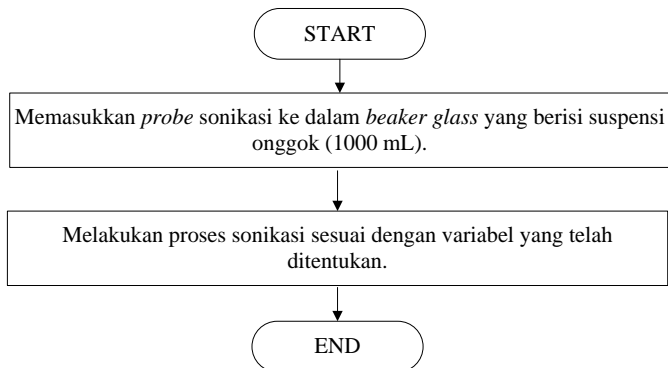
III.4.3 Proses Hidrotermal

- a. Mencampur larutan asam oksalat 0,2M ke dalam suspensi onggok yang akan di hidrotermal.
- b. Memasukkan campuran suspensi onggok dan larutan asam oksalat ke dalam reaktor *batch* sebanyak 16 ml.
- c. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas N₂ sesuai variabel yang ditentukan.
- d. Melakukan cek kebocoran pada sistem rangkaian alat hidrotermal menggunakan air sabun.
- e. Mengatur suhu *oil bath* sesuai variabel yang diinginkan.
- f. Memasukkan reaktor pada *oil bath* selama waktu reaksi yang ditentukan .
- g. Mendinginkan reaktor secara mendadak hingga suhu ruang untuk menghentikan reaksi.
- h. Membuka *Valve* no. 14 secara perlahan untuk menurunkan tekanan hingga tekanan atmosferik.
- i. Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat hidrotermal.
- j. Sampel diambil dari reaktor untuk dipisahkan antara padatan dan liquid.
- k. Produk liquid dianalisis dengan metode DNS (untuk glukosa) sedangkan solid dianalisa menggunakan SEM, XRD, DSC, Anthrone (untuk pati dan selulosa) dan Chesson (untuk hemiselulosa, selulosa, dan lignin).

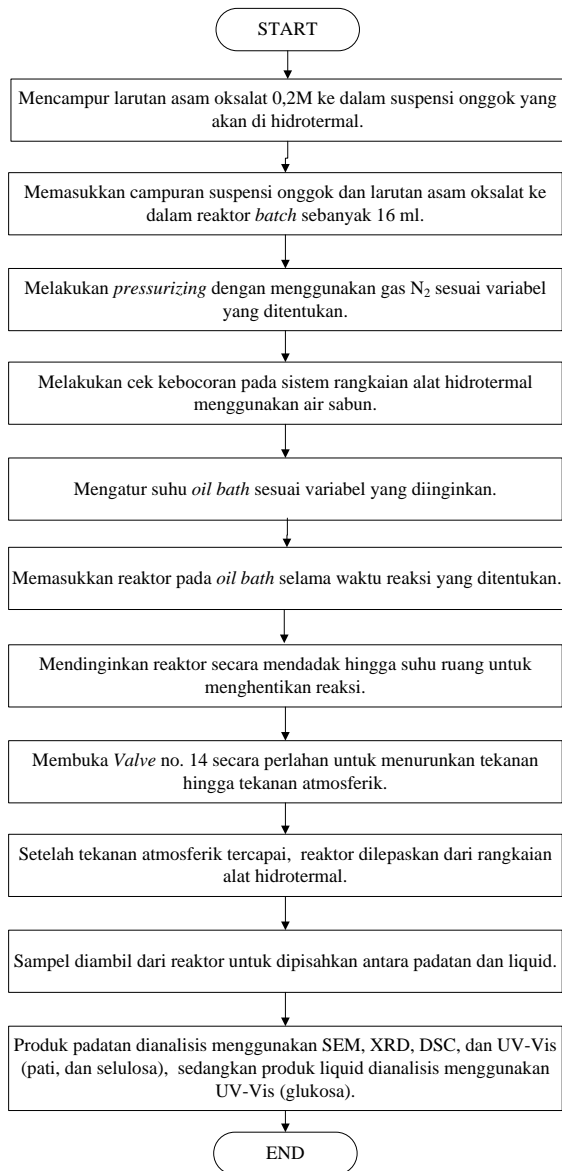
III.5 Diagram Blok Pembuatan Reaktan



III.6 Diagram Blok Proses Sonikasi



III.7 Diagram Blok Proses Hidrotermal



III.8 Sampling

Produk setelah proses hidrotermal dipisahkan antara *liquid* dan *solid* menggunakan proses sentrifugasi. Setelah terpisah, padatan dicuci dan dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer* sedangkan *liquid* ditempatkan dalam tempat sampel yang telah disediakan. Produk *liquid* dan padatannya selanjutnya dianalisis dengan metode yang ditentukan.

III.9 Analisa Produk

Liquid dianalisa dengan metode DNS (untuk gula pereduksi), sedangkan *Solid* dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), metode Anthrone (untuk pati dan selulosa), dan metode *Chesson* (untuk hemiselulosa).

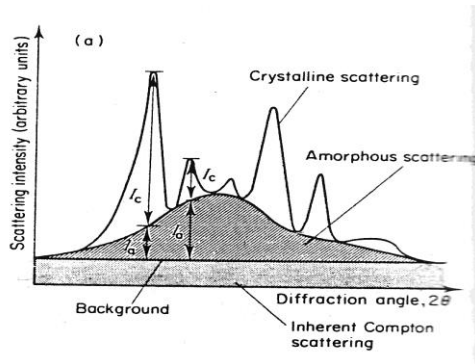
1. Analisa *Liquid*

Liquid hasil pemisahan dianalisa menggunakan metode DNS yang digunakan untuk mengestimasi konsentrasi gula pereduksi setelah proses sonikasi dan hidrotermal dengan perlakuan awal sonikasi.

2. Analisa *Solid*

Produk *solid* yang dihasilkan oleh proses sonikasi dan proses hidrotermal dilakukan analisis SEM, XRD DSC, Metode Anthrone dan Metode *Chesson*.

- SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dari ongkok setelah proses sonikasi, hidrotermal dan kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Sehingga dapat dibandingkan perubahan yang terjadi pada berbagai kondisi.
- XRD untuk mengetahui struktur kristal dari ongkok. Penentuan derajat kristalinitas dari hasil XRD dapat dihitung dengan cara sebagai berikut:



Gambar III.3 Penentuan Derajat Kristalinitas (Wang,dkk, 2007)

Derajat kristalinitas dihitung dengan mencari luasan di bawah kurva, yaitu luasan total dan luasan amorf. Kedua luasan ini dapat diperoleh dengan menggunakan *software* “*imageJ*”.

- DSC untuk mengetahui perubahan *thermal properties* dari onggok.
- Metode Anthrone digunakan untuk mengestimasi konsentrasi selulosa dan pati setelah proses sonikasi dan hidrotermal.
- Metode *Chesson* digunakan untuk mengetahui kadar hemiselulosa, selulosa, dan lignin dari onggok.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

BAB IV

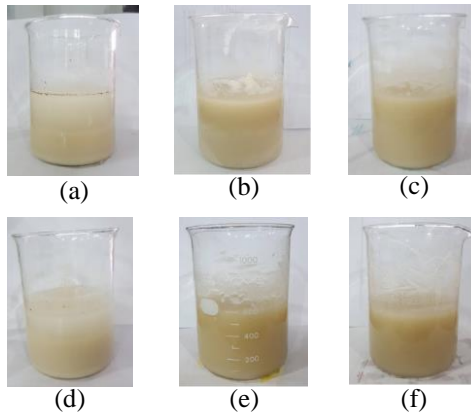
HASIL DAN PEMBAHASAN

Onggok merupakan limbah padat hasil produksi tepung tapioka yang masih mengandung pati dan selulosa yang cukup tinggi namun tidak terekstrak pada proses produksi tapioka yang dapat dikonversi menjadi produk berupa glukosa dan oligosakarida. Pemanfaatan onggok dapat dilakukan dengan mengkonversi pati dan selulosa menjadi glukosa dan oligosakarida dengan menggunakan metode sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat.

IV.1 Proses Sonikasi

Proses sonikasi digunakan sebagai perlakuan awal pada proses degradasi onggok menjadi glukosa (gula pereduksi). Tujuan proses sonikasi adalah untuk mengeluarkan granula pati yang terjebak dalam *fiber matrix* dan mengubah struktur morfologi dari onggok agar dapat dengan mudah didegradasi saat proses selanjutnya yaitu hidrotermal.

Pada penelitian ini, proses sonikasi dilakukan pada suhu 50°C dan 60°C dengan waktu sonikasi 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, dan 80 menit. Berikut adalah gambar dari onggok setelah proses sonikasi pada suhu 50°C dan 60°C disertai pengadukan dengan kecepatan 250rpm:



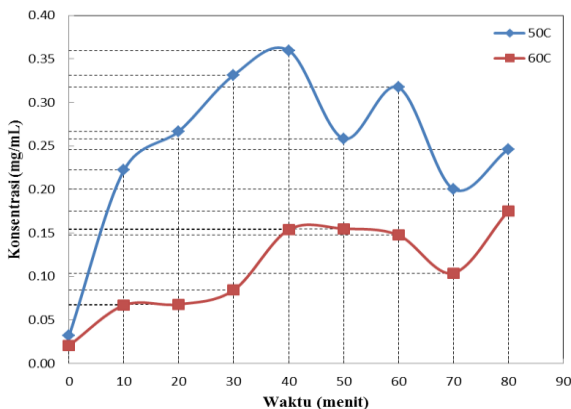
Gambar IV.1 Pengamatan Visual Hasil Proses Sonikasi pada (a) suhu 50°C dengan waktu sonikasi 0 menit, (b) 40 menit, (c) 80 menit, (d) suhu 60°C dengan waktu sonikasi 0 menit, (e) 40 menit, (f) 80 menit.

Pengamatan secara visual memperlihatkan bahwa terjadi perbedaan fisik antara onggok pada proses sonikasi pada suhu 50°C dan 60°C dengan berbagai waktu sonikasi. Hal ini dapat dilihat pada Gambar IV.1 (a), dimana pada onggok dengan waktu sonikasi 0 menit, onggok belum tercampur sempurna dengan air sehingga terbentuk dua layer. Hal ini dimungkinkan karena sifat natural dari pati dan selulosa yang tidak larut dalam air. Visual yang berbeda terlihat pada onggok dengan perlakuan awal sonikasi, dimana onggok menjadi *swelling* dan sulit mengendap sehingga dapat tercampur dengan air. Sonikasi menyebabkan pati terdispersi ke dalam pelarutnya, namun apabila dilakukan pada suhu yang lebih tinggi atau waktu yang lebih lama, akan menyebabkan pati terdegradasi (Jambrak, 2010).

Produk setelah proses sonikasi dipisahkan antara *liquid* dan *solid* menggunakan proses sentrifugasi. Setelah terpisah, padatan dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer* sedangkan *liquid* ditempatkan dalam tempat sampel yang telah disediakan. Produk *liquid* dan padatan tersebut selanjutnya dianalisa dengan metode yang ditentukan.

IV.1.1 Analisa *Liquid*

Produk *liquid* dari proses sonikasi tersebut dianalisa menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan metode DNS yang bertujuan untuk mengetahui konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan. Hasil dari analisa ini dapat dilihat pada gambar berikut:



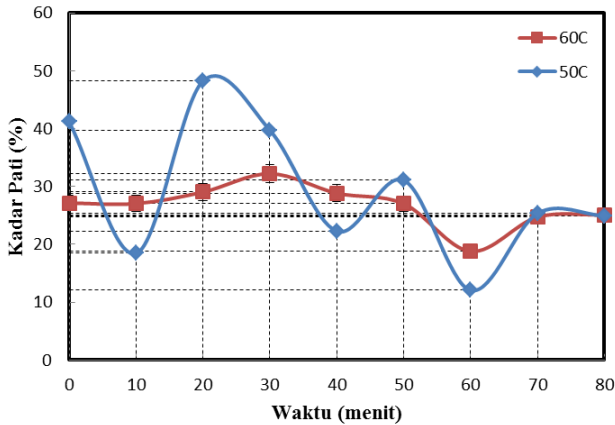
Gambar IV.2 Pengaruh Waktu Sonikasi terhadap Konsentrasi Gula Pereduksi pada Berbagai Suhu Sonikasi

Berdasarkan Gambar IV.2 dapat diketahui bahwa semakin lama waktu sonikasi, gula pereduksi yang dihasilkan semakin meningkat pada menit ke 0 hingga ke-40 menit. Hal ini menunjukkan bahwa gula pereduksi yang dihasilkan semakin meningkat dikarenakan semakin banyaknya ikatan glikosidik yang terpotong pada pati maupun selulosa yang terdapat dalam onggok. Gula pereduksi yang dihasilkan pada menit pertama berasal dari degradasi pati yang berada di bagian luar *fiber matrix*. Lalu setelah menit ke-40 konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan cenderung mengalami penurunan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena terjadinya degradasi lanjut dari glukosa. Namun pada menit ke-60 konsentrasi gula pereduksi kembali mengalami peningkatan. Hal ini dikarenakan terkoyaknya *fiber matrix* sehingga granula pati dapat keluar dari *matrix* yang kemudian pati tersebut dapat terdegradasi menjadi

gula pereduksi. Tingginya suhu operasi saat sonikasi juga berpengaruh pada besarnya gula pereduksi yang dihasilkan. Saat suhu reaksi berubah, maka sifat cairan juga akan mengalami perubahan, yaitu perubahan dalam tekanan uap cair. Terjadinya peningkatan suhu menyebabkan tekanan uap di dalam gelembung meningkat sehingga terjadi ledakan kavitasi. Peningkatan suhu dan tekanan uap yang lebih tinggi dapat mendorong pembentukan gelembung yang lebih mudah sehingga produksi radikal OH dan H semakin banyak (Suslick, 1994). Hal ini menyebabkan semakin banyak ikatan glikosidik yang dipotong oleh radikal tersebut. Karena semakin banyaknya ikatan glikosidik yang terpotong menyebabkan gula pereduksi yang dihasilkan semakin meningkat. Namun pada Gambar IV.1 pada suhu 60°C gula pereduksi yang dihasilkan lebih rendah dibandingkan dengan suhu 50°C, hal ini kemungkinan disebabkan karena terjadinya degradasi lanjutan dari glukosa. Terbentuknya degradasi lanjutan dari glukosa dapat disebabkan karena suhu operasi yang terlalu tinggi (Taherzadeh & Karimi, 2007).

IV.1.2 Analisa *Solid*

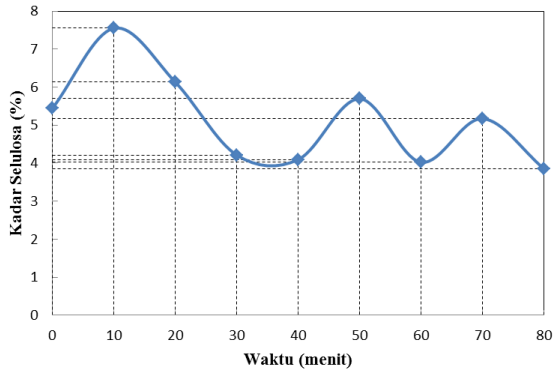
Produk *solid* dari *raw material* onggok dianalisa menggunakan metode Anthrone dan Chesson, sedangkan hasil dari proses sonikasi dianalisa menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan metode Anthrone untuk mengetahui perubahan kadar pati dan selulosa dalam onggok. Berdasarkan hasil analisa dengan menggunakan Metode Chesson dan Anthrone dapat diketahui bahwa di dalam *raw material* onggok terdapat beberapa komponen utama diantaranya pati sebesar 45,34%, selulosa 16,64%, hemiselulosa 23,04%, dan lignin 2,14%. Sedangkan perubahan kadar pati setelah proses sonikasi dengan analisa Anthrone dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar IV.3 Perubahan Kadar Pati dari Onggok terhadap Waktu Sonikasi pada Berbagai Suhu Sonikasi

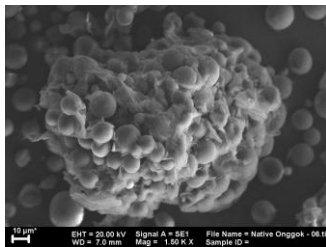
Berdasarkan Gambar IV.3 dapat diketahui bahwa kadar pati yang ada di dalam suspensi onggok yang telah disonikasi cenderung semakin menurun dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan glikosidik pada pati telah banyak yang terpotong dan membentuk gula pereduksi sehingga kadar pati dalam suspensi onggok menurun. Pada saat $t = 0$ menit dapat dilihat bahwa kadar pati menurun dari 45,34% pada onggok murni menjadi 41,18% saat suspensi onggok dipanaskan hingga suhu 50°C. Hal ini membuktikan bahwa pada saat $t = 0$ menit, gula pereduksi yang dihasilkan dari degradasi pati yang berada pada bagian luar *fiber matrix*. Namun pada menit ke-20, kadar pati yang dihasilkan mengalami kenaikan, hal ini dapat disebabkan karena ikatan glikosidik pada pati telah terkoyak sehingga pati dapat keluar dari *fiber matrix* dan membuat kadar pati yang dihasilkan meningkat.

Produk gula pereduksi yang dihasilkan onggok tidak hanya berasal dari pati, melainkan dapat juga berasal dari degradasi selulosa. Hal ini dapat dibuktikan dengan melakukan analisa kadar selulosa menggunakan metode Anthrone pada padatan dari sampel yang tersisa. Perubahan kadar selulosa setelah proses sonikasi dapat dilihat pada gambar berikut:

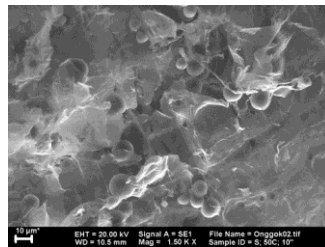


Gambar IV.4 Perubahan Kadar Selulosa dari Ongkok terhadap Waktu Sonikasi pada Suhu 50°C

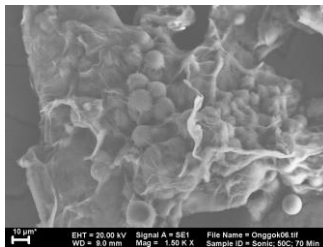
Berdasarkan Gambar IV.4 dapat diketahui bahwa kadar selulosa cenderung semakin menurun dengan semakin lamanya waktu sonikasi pada suhu 50°C. Pada saat $t = 0$ menit dapat dilihat bahwa kadar selulosa menurun dari 16,64% pada ongkok murni menjadi 5,44%. Untuk menit-menit selanjutnya, kadar selulosa cenderung semakin menurun dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Hal ini menunjukkan bahwa gula pereduksi yang dihasilkan juga dapat berasal dari degradasi selulosa. Dengan begitu, proses sonikasi tidak hanya mampu mendegradasi pati namun juga dapat mendegradasi selulosa dari *fiber* yang terdapat dalam ongkok. Hal ini juga dapat didukung dengan perubahan struktur morfologi dari ongkok setelah proses sonikasi. Perubahan struktur morfologi dari ongkok dapat dilihat menggunakan analisa SEM, seperti gambar berikut:



(a)



(b)

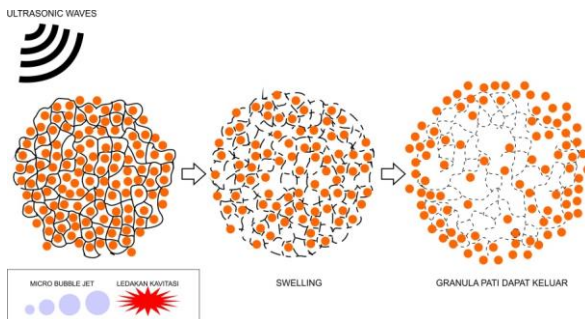


(c)

Gambar IV.5 Hasil Analisa SEM dengan perbesaran 1500x dari (a) Onggok Murni, (b) Onggok setelah Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (c) selama 70 menit

Hasil dari analisa morfologi ongkok menunjukkan bahwa struktur dari ongkok pada Gambar IV.5 (a) masih banyak granula pati yang terjebak di dalam *fiber matrix* dan terdapat sebagian granula pati yang berada di luar fiber. Sedangkan pada sampel yang telah di sonikasi pada Gambar IV.5 (b) dan (c), terlihat bahwa granula pati yang sebelumnya terperangkap dalam *fiber matrix* dapat keluar dari matriks dan matriks mulai terkoyak. Pada Gambar IV.5 (b) yaitu sampel yang telah di sonikasi pada suhu 50°C selama 10 menit, granula pati yang ada lebih sedikit di banding Gambar IV.5 (c). Hal ini juga dapat didukung oleh Gambar IV.2 dan IV.3, bahwa kadar pati yang dihasilkan pada sonikasi 50°C selama waktu 70 menit lebih tinggi di dibandingkan dengan waktu 10 menit. Sehingga gula pereduksi yang dihasilkan pada waktu 70 menit lebih sedikit. Hal ini juga bisa dikarenakan

telah terbentuknya degradasi lanjutan dari glukosa. Granula pati yang telah terbebas dari matriks akan memudahkan proses degradasi pada proses selanjutnya yaitu hidrotermal. Fenomena yang mungkin terjadi pada sampel onggok tersonikasi dapat diilustrasikan pada gambar berikut:



Gambar IV.6 Ilustrasi Pengaruh Sonikasi terhadap Onggok

Saat gelombang *ultrasonic* mengenai suspensi onggok, maka akan terjadi kavitasi akustik. Kavitasi akustik dapat menghasilkan efek pada suspensi onggok. Ketidaktepatan permukaan atau gas yang terperangkap dapat bertindak sebagai inti untuk pembentukan kavitasi gelembung pada permukaan partikel dan pecah pada permukaan berikutnya kemudian dapat menyebabkan *micro bubble jet* yang memecah bagian partikel. Pecahnya gelembung kavitasi dalam fasa cair dekat partikel dapat memaksa menjadi gerak cepat. Dalam keadaan ini efek dispersif umum disertai dengan tabrakan interparticle yang dapat menyebabkan erosi dan pengurangan ukuran partikel. (Mason dan Peters, 2002). Ledakan kavitasi yang menghasilkan radikal OH dan H mula-mula menyerang ikatan glikosidik pada pati bagian luar dari *fiber matrix* sehingga terbentuklah gula pereduksi. Intensitas gelombang *ultrasonic* yang semakin banyak dan semakin lamanya waktu sonikasi membuat *micro bubble jet* yang dihasilkan di sekitar *fiber matrix* semakin banyak pula. Hal ini menyebabkan *fiber matrix* mengalami *swelling* hingga granula pati dapat lebih mudah terdegradasi menjadi gula pereduksi. Gula

pereduksi tersebut dihasilkan dari degradasi pati maupun selulosa dari *fiber* pada onggok. Hal ini dapat didukung oleh Gambar IV.3 dan IV.4 dimana kadar pati dan selulosa semakin menurun dengan semakin lamanya waktu sonikasi. Semakin lamanya waktu sonikasi menyebabkan terjadinya degradasi pati dan selulosa menjadi gula pereduksi. Sehingga kadar gula pereduksi yang di dapat semakin meningkat dengan semakin lamanya waktu sonikasi.

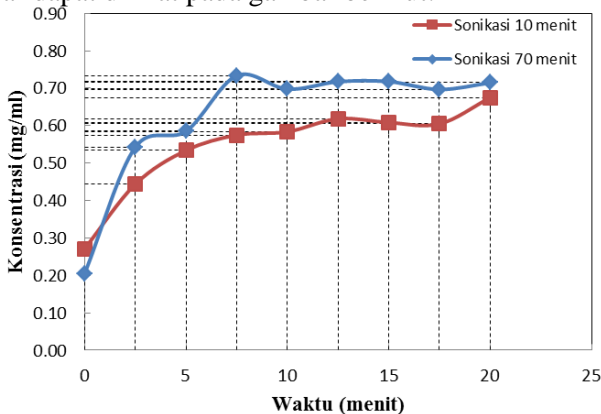
IV.2 Proses Hidrotermal dengan *Pretreatment* Sonikasi dan Penambahan Katalis

Proses degradasi pada onggok yang telah disonikasi dilanjutkan dengan proses hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat 0,2M untuk menghasilkan glukosa dan oligosakarida yang diinginkan. Kondisi operasi untuk proses hidrotermal yang dilakukan pada penelitian ini adalah pada suhu 160°C, tekanan 200 bar dengan waktu proses 0 hingga 25 menit dengan interval 2,5 menit. *Pretreatment* sonikasi dilakukan pada dua kondisi operasi yaitu 50°C dengan waktu sonikasi 10 dan 70 menit. Karena pada saat suhu sonikasi 50°C dengan waktu sonikasi 70 menit, gula pereduksi yang dihasilkan sedikit dan mengalami penurunan seperti pada Gambar IV.2, sedangkan pada Gambar IV.3 kadar pati yang dihasilkan pada menit tersebut masih terbilang banyak. Sehingga gula pereduksi dapat diperoleh dari degradasi pati yang telah terbebas dari *fiber matrix*. Selanjutnya untuk sonikasi 50°C dengan waktu sonikasi 10 menit, gula pereduksi yang dihasilkan hampir sama dengan menit ke-70. Sehingga diambil pada menit tersebut agar dapat dilakukan perbandingan.

Produk setelah proses hidrotermal dipisahkan antara *liquid* dan *solid* menggunakan proses sentrifugasi. Setelah terpisah, padatan dikeringkan menggunakan alat *freeze dryer* sedangkan *liquid* ditempatkan dalam tempat sampel yang telah disediakan. Produk *liquid* dan padatannya selanjutnya dianalisis dengan metode yang ditentukan.

IV.2.1 Analisa *Liquid*

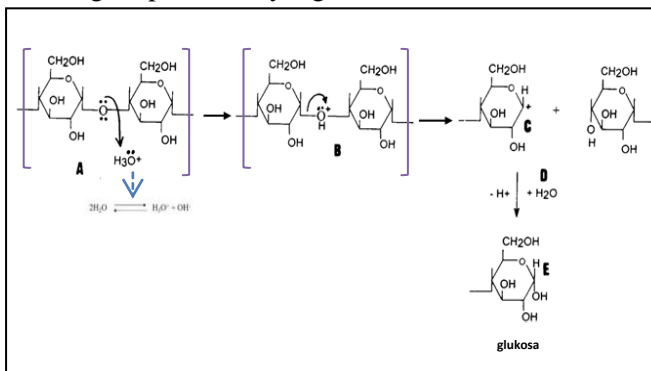
Produk *liquid* dari proses hidrotermal dianalisa menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dengan metode DNS untuk mengetahui banyaknya gula pereduksi yang dihasilkan. Hasil analisa DNS untuk proses hidrotermal 160°C pada tekanan 200 bar dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar IV.7 Pengaruh Waktu Proses Hidrotermal terhadap Konsentrasi Gula Pereduksi pada Suhu 160°C, Tekanan 200 bar dengan Penambahan Katalis dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit dan 70 menit.

Berdasarkan Gambar IV.7 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu hidrotermal, gula pereduksi yang dihasilkan semakin meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa granula pati yang telah terbebas dari *fiber matrix* setelah proses sonikasi dapat didegradasi menjadi glukosa. Pada Gambar IV.7 menunjukkan bahwa dengan semakin lama waktu pada *pretreatment* sonikasi, konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan setelah proses hidrotermal dengan penambahan katalis semakin meningkat dengan semakin lamanya waktu proses hidrotermal. Adanya *pretreatment* sonikasi dapat mengeluarkan granula pati yang terperangkap oleh fiber matriks sehingga dapat membantu proses degradasi onggok saat diproses dengan menggunakan metode

hidrotermal. Granula pati yang telah terbebas dari fiber matriks dapat langsung diserang oleh ion H^+ membentuk gula pereduksi. Pada waktu sonikasi yang lama menghasilkan gula pereduksi yang lebih tinggi, hal ini menunjukkan bahwa efek kavitasi yang menghasilkan radikal OH dan H untuk melepaskan granula pati dari *fiber matrix* pada proses sonikasi dapat meningkatkan konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan.

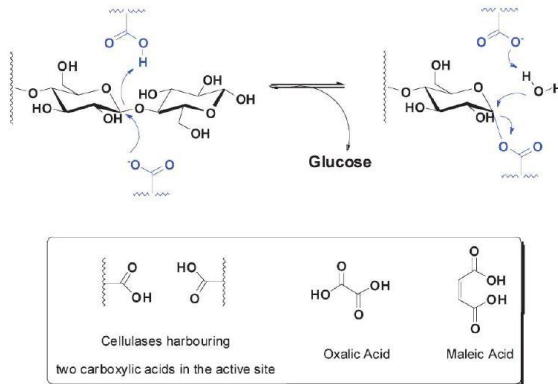


Gambar IV.8 Mekanisme Reaksi Terserangnya Ikatan Glikosidik oleh ion H^+ dari Ionisasi Air saat Hidrotermal (Hoover, dkk, 2000)

Proses hidrotermal berfungsi untuk menghasilkan ion H^+ dari ionisasi air yang terjadi pada daerah subkritis. Produksi ion H^+ yang semakin banyak pada suhu operasi yang tinggi dapat memotong ikatan glikosidik pada onggok dengan lebih banyak. Ion H^+ akan menyerang ikatan glikosidik pada pati sehingga menyebabkan ketidakstabilan akibat perpindahan electron karbon-oksigen hingga terbentuk monomer maupun oligomer dari polisakarida. Dengan demikian terbentuk gula pereduksi yang semakin tinggi saat suhu hidrotermal tinggi.

Penambahan katalis asam oksalat pada proses hidrotermal dapat meningkatkan kinetika reaksi sehingga dengan waktu yang seminim mungkin dapat menghasilkan gula pereduksi yang tinggi. Hal ini dikarenakan asam oksalat meniru kerja enzim melalui *active site* yaitu kesamaan unsur agar lebih mudah

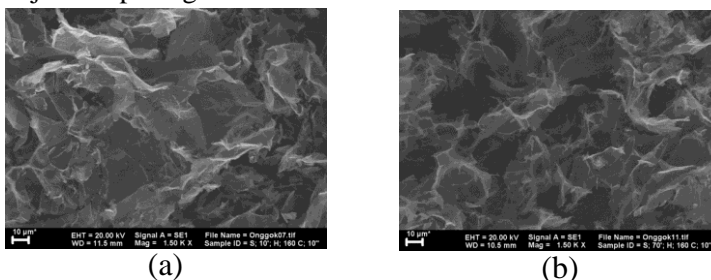
diserang oleh H^+ untuk pemotongan ikatan glikosidik. Berikut adalah mekanisme reaksi hidrolisis ikatan glikosidik menggunakan katalis asam oksalat untuk depolimerisasi selulosa:



Gambar IV.9 Mekanisme Reaksi Hidrolisis Ikatan Glikosidik Menggunakan Katalis Asam Dikarboksilat (Stein,dkk, 2010)

IV.2.2 Analisa *Solid*

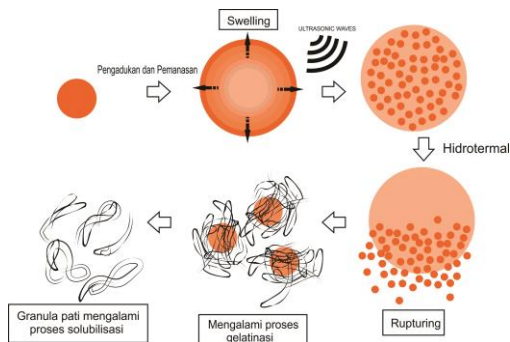
Produk *solid* yang dihasilkan pada proses hidrotermal di analisa menggunakan SEM untuk mengetahui perubahan morfologi dan struktur dari ongkok. Hasil analisa SEM ditunjukkan pada gambar berikut:



Gambar IV.10 Hasil Analisa SEM dari (a) Ongkok setelah Hidrotermal pada suhu 160°C, Tekanan 200 bar dengan Penambahan Katalis dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (b) dan 70 menit

Berdasarkan Gambar IV.10 (a) dan (b) dapat dilihat bahwa tidak terdapat lagi granula pati pada sampel onggok yang telah di hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat dan *pretreatment* sonikasi. Granula pati yang terdapat pada onggok telah terdegradasi menjadi gula pereduksi yang dapat didukung dengan Gambar IV.7. Hal ini menunjukkan bahwa proses hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat mampu mendegradasi onggok menjadi gula pereduksi. Sehingga yang terdapat pada Gambar IV.10 merupakan granula pati yang sudah terlarut. Granula pati yang sudah terlarut pada Gambar IV.10 (a) terlihat lebih rapat daripada Gambar IV.10 (b). Hal ini dapat disebabkan karena pati pada Gambar (b) terlarut akibat proses hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat.

Berikut adalah ilustrasi pati yang telah melewati proses sonikasi dan hidrotermal dengan penambahan katalis.



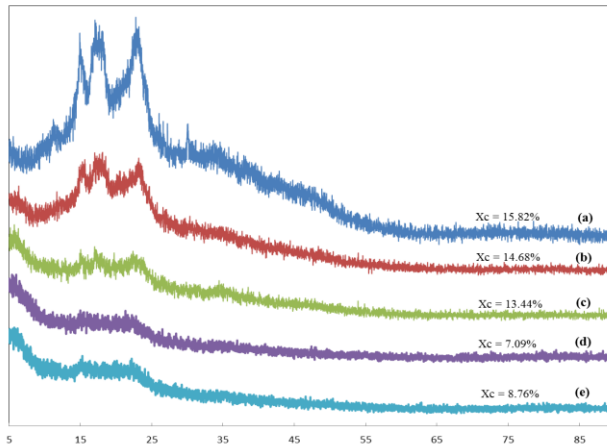
Gambar IV.11 Ilustrasi Pati setelah Proses Sonikasi dan Hidrotermal dengan Penambahan Katalis

Mekanisme pada granula pati dapat dilihat terdapat perubahan pada granula pati pada saat awal proses pemanasan dan pengadukan hingga pada saat setelah dilakukan proses hidrotermal dengan penambahan katalis. Pada proses pemanasan dan pengadukan granula pati sudah dapat menyerap air, sehingga granula pati mengalami *swelling*. Kemudian dilanjutkan dengan proses sonikasi sebagai *pre-treatment*. Karena adanya pengaruh

dari gelombang ultrasonik menyebabkan granula pati menjadi terpecah menjadi bagian kecil dan memencar. Pada proses selanjutnya yaitu hidrotermal dengan penambahan katalis asam oksalat dapat kita lihat bahwa granula pati yang telah terpecah tersebut mengalami *rupturing*. Dengan menggunakan suhu yang tinggi pada hidrotermal menyebabkan pati tersebut mengalami gelatinisasi. Gelatinisasi merupakan fenomena pembentukan gel yang diawali dengan pembengkakan granula pati akibat penyerapan air. Setelah proses gelatinisasi, pati sudah sepenuhnya terlarut dalam air, dan dalam hal ini disebut proses solubilisasi. Kemungkinan kandungan gula pereduksi terbanyak dihasilkan pada proses gelatinisasi menuju proses solubilisasi.

Pada hidrotermal mekanisme reaksi untuk hidrolisis pati dengan menggunakan asam akan menyebabkan gelatinasi sempurna, dan menghasilkan hidrolisat yang mudah disaring. Dimana fungsi dari asam tersebut adalah memotong ikatan glikosidik pada pati. Selulosa memiliki ikatan hidrogen yang kuat sehingga sulit larut dalam air. Dengan penambahan katalis asam dapat merenggangkan dan memotong ikatan hidrogen sehingga dapat melarutkan selulosa dalam air. Sedangkan hemiselulosa lebih mudah dihidrolisis daripada selulosa. Rantai molekul hemiselulosa lebih pendek daripada selulosa sehingga hemiselulosa lebih mudah untuk di degradasi menjadi glukosa.

Granula pati yang terdapat dalam onggok yang telah disonikasi dapat dipecah menjadi gula pereduksi oleh ion H^+ dari ionisasi air dan katalis asam oksalat pada saat proses hidrotermal. Gula pereduksi ini terlarut dalam produk liquid sedangkan padatan yang tersisa dari hasil proses hidrotermal merupakan oligomer yang memiliki berat molekul tinggi yang masih belum bisa larut sempurna di dalam air. Hal ini didukung dengan hasil analisa XRD untuk mengetahui perubahan kristalinitas dari onggok yang telah di proses sonikasi dan hidrotermal. Hasil analisa XRD adalah sebagai berikut:



Gambar IV.12 Grafik XRD dari (a) Onggok Murni, (b) Onggok setelah Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (c) selama 70 menit, (d) Onggok setelah Hidrotermal pada suhu 160°C, Tekanan 200 bar dengan Penambahan Katalis dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit, (e) dan 70 menit

Berdasarkan Gambar IV.10 dapat dilihat bahwa puncak difraksi utama pada onggok murni berada pada $2\theta = 15,07; 17,04; 17,97; 22,77$ dan $34,12$. Dan dari gambar tersebut juga dapat dihitung nilai kristalinitas dari onggok murni, onggok setelah sonikasi pada 50°C selama 10 menit dan 70 menit. Dari grafik XRD, dapat dihitung nilai derajat kristalinitas pada masing-masing sampel menggunakan software “ImageJ” sehingga didapat nilai kristalinitas pada onggok murni sebesar 15,82%. Setelah perlakuan awal sonikasi pada suhu 50°C selama 10 menit derajat kristalinitas turun menjadi 14,68%, sedangkan pada perlakuan awal sonikasi pada suhu 50°C selama 70 menit derajat kristalinitas sebesar 13,44%. Penurunan kristalinitas ini kemungkinan disebabkan degradasi pada daerah kristalin oleh sonikasi. Penggunaan sonikasi dapat mematahkan ikatan kovalen pada pati yang menyebabkan terjadinya degradasi (Park dan Han, 2016). Selulosa maupun pati telah mengalami gangguan fisik oleh serangan *micro bubble jet* sehingga kristalinitas onggok yang tersonikasi dapat menurun.

Penurunan nilai kristalinitas juga terjadi saat onggok mengalami proses hidrotermal 160°C selama 10 menit, tekanan 200 bar dengan penambahan katalis asam oksalat dan Pretreatment Sonikasi pada Suhu 50°C selama 10 menit yaitu sebesar 7,09%, dan untuk proses hidrotermal dengan penambahan katalis dan pretreatment sonikasi pada Suhu 50°C selama 70 menit sebesar 8,76%. Penurunan kristalinitas ini disebabkan karena onggok telah terdegradasi menjadi monomer dan oligomernya. Hal ini juga dapat dibuktikan oleh konsentrasi gula pereduksi yang didapat yaitu saat suhu operasi tinggi maka gula pereduksi yang didapat juga semakin meningkat.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan adalah sebagai berikut:

1. Proses sonikasi mampu mengeluarkan granula pati yang terjebak dalam *fiber matrix* dan mengubah struktur morfologi dari onggok sehingga dapat dengan mudah didegradasi saat proses selanjutnya.
2. Semakin lama waktu sonikasi, konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan cenderung semakin meningkat.
3. Semakin lama waktu pada *pretreatment* sonikasi, konsentrasi gula pereduksi yang dihasilkan setelah proses hidrotermal dengan penambahan katalis semakin meningkat dengan semakin lamanya waktu proses hidrotermal.
4. Penambahan katalis asam oksalat pada proses hidrotermal dapat menghasilkan gula pereduksi yang tinggi

V.2 Saran

Saran yang dapat diambil berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan adalah sebagai berikut:

1. Perlu dilakukan analisa LC-MS untuk mengetahui semua produk yang terkandung dalam produk setelah proses degradasi onggok seperti jika terjadi degradasi lanjutan dari glukosa.
2. Perlu dilakukan analisa RVA untuk mengetahui profil viskositas, suhu, dan waktu gelatinase dari onggok.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

DAFTAR PUSTAKA

- Arai, K (2002), *“Supercritical Fluid Molecular Interaction, Physical Properties and New Application.”* Springer, Berlin.
- Brunner, G (2008), “Near Critical and Supercritical Water. Part I: Hydrolytic and Hydrothermal Processes”, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 47, hal. 373-381.
- Cui, S.W (2005), *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*, Taylor & Francis Group, New York.
- Djuma’ali (2013), *Biokonversi Onggok Menjadi Etanol dengan Menggunakan Multienzim*, Disertasi Dr., Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Surabaya.
- Fessenden & Fessenden (1986), *Kimia Organik*, Jilid 2, Edisi Ketiga, Erlangga, Jakarta.
- Gaewchingduang, S dan Pengthemkeerati, P (2010), “Enhancing Efficiency for Reducing Sugar from Cassava Bagasse by Pretreatment”, *World Academy Science, Engineering and Technology*, Vol. 4, hal. 625-628.
- Hermiati, E, Azuma, J, Tsubaki, S, Mangunwidjaja, D, Sunarti, T.C., Suparno, O dan Prasetya, B (2012), “Improvement of Microwave-assisted Hydrolysis of Cassava Pulp and Tapioca Flour by Addition of Activated Carbon”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, hal. 939-942.
- Kruse, A dan Dinjus, E (2007), “Hot Compressed Water as Reaction Medium and Reactant Properties and Synthesis Reactions”, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 39, hal. 362-380.
- Lu and Mosier (2007), *Kinetic Modeling Analysis of Maleic Acid-Catalyzed Hemicellulose Hydrolysis in Corn Stover*. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 101, hal 1170-1181.

- Luo, Z, Fu, X, He, X, Luo, F, Gao, Q dan Yu, S (2008), “Effect of Ultrasonic Treatment on The Physicochemical Properties of Maize Starches Differing in Amylose Content”, *Starch/Starke*, Vol. 60, hal. 646-653.
- Mason, T.J. dan Peters, D (2002), *Practical Sonochemistry: Uses and Applications of Ultrasound*, 2nd Edition, Woodhead Publishing, Inggris.
- Nagamori, M dan Funazukuri, T (2004), “Glucose Production by Hydrolysis of Starch under Hydrothermal Conditions”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 79, hal. 229-233.
- Nakahira A, Nakamura S, Horimoto M. 2007. *Synthesis of Modified Hydroxyapatite (HAP) Substituted with Fe Ion for DDS Application*. Osaka : IEEE Transactions on Magnetic 43(6):2465-2467.
- Park, D.J. dan Han, J.A. (2015), “Quality Controlling of Brown Rice by Ultrasound Treatment and Its Effect on Isolated Starch”, *Elsevier*, Vol. 137, hal 30-38.
- Saka, S dan Ueno, T (1999), “Chemical Conversion of Various Celluloses to Glucose and Its Derivatives in Supercritical Water”, *Cellulose*, Vol. 6, hal. 177-191.
- Sasaki, M, Kabyemela, B, Malaluan, R, Hirose, S, Takeda, N, Adschiri, T dan Arai, K (1998), “Cellulose Hydrolysis in Subcritical and Supercritical Water”. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 13, hal. 261-268.
- Simanjuntak, W, Satria, H dan Utami, N (2014), “Production of Reducing Sugar from Cassava Solid Waste by Simultaneous Ultrasonication and Acid Hydrolysis”, *Indo. J. Chem*, Vol. 14, No. 3, hal. 233-238.
- Sriroth, K, Chollakup, R, Chotineeranat, S, Piyachomkwan, K dan Oates, C.G (2000), “Processing of Cassava Waste for Improved Biomass Utilization”, *Bioresource Technology*, Vol. 71, hal. 63-69.

- Stein Thorsten, dkk (2010). “*Salt-Assisted Organic-Acid-Catalyzed Depolymerization of Cellulose*”, *Green Chemistry* hal 1844-1849
- Suslick, K.S. (1989). “*The Chemical Effects of Ultrasound.*” *Scientific American*, Amerika, hal. 80-87.
- Suslick, K.S. (1994). “*The Chemistry of Ultrasound.*” *Encyclopedia Britannica*, Chicago, hal. 138-155.
- Tester, R.F, Karkalas, J dan Qi, X (2004), “Starch—composition, fine structure and architecture”, *Journal of Cereal Science*, Vol. 39, hal. 151–165.
- Underwood, A.L dan Day, R.A. (2001), *Analisis Kimia Kuantitatif*, Edisi Keenam, PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
- Yu, Y, Lou, X dan Wu, H (2007), “Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods”, *Energy & Fuels*, Vol. 22, No. 1, hal. 46-60.
- Winarno, F.G. (2002), *Kimia Pangan dan Gizi*, Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

DAFTAR NOTASI

t	=	Waktu (menit)
T	=	Temperature (°C)
P	=	Tekanan (bar)
M	=	Molaritas
α	=	Alpha
β	=	Betha
(w/v)	=	weight/volume

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

APPENDIKS

1. Analisa Kadar Gula Pereduksi (Metode DNS)

1.1 Pembuatan reagen DNS

- Membuat larutan DNS dengan menambahkan 1 g DNS dalam 50 ml aquadest.
- Membuat larutan NaOH dengan menambahkan 1,6 g NaOH dalam 15 ml aquadest.
- Mencampurkan larutan DNS dan larutan NaOH hingga homogen dengan memanaskan dalam *waterbath* pada suhu 45°C.
- Menambahkan 30 g potassium sodium tartrate dan menambahkan aquadest hingga 100 ml.

1.2 Pembuatan Larutan Standar Glukosa

- Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/ml dengan menimbang glukosa sebanyak 50 mg kemudian menambahkan air hingga 50 ml.
- Melakukan pengenceran dengan konsentrasi 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5 mg/ml dalam 10 ml.

Contoh, membuat konsentasi 0,1 mg/ml

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$1 \text{ mg/ml} \times V_1 = 0,10 \text{ mg/ml} \times 10 \text{ ml}$$

$$V_1 = 1 \text{ ml}$$

Jadi, larutan 0,1 mg/ml dibuat dengan mengambil larutan induk sebanyak 1 ml dan menambahkan aquadest hingga 10 ml.

- Melakukan pengenceran konsentrasi lainnya dengan cara yang sama.

1.3 Membuat Kurva Kalibrasi

- Menyiapkan larutan standar glukosa dengan konsentrasi 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45; 0,5 mg/ml.

- b) Mengambil larutan standar sebanyak 1 ml dan memasukkan ke dalam tabung reaksi (untuk larutan standar).
- c) Mengambil 0,2 ml larutan sampel dan diencerkan hingga 1 ml ke dalam tabung reaksi (untuk larutan sampel).
- d) Menambahkan 3 ml reagen DNS ke dalam larutan standar dan larutan sampel.
- e) Memanaskan larutan pada suhu 100°C selama 10 menit, kemudian mendinginkan larutan secara mendadak dalam air es untuk menghentikan reaksi.
- f) Menambahkan 2 ml aquadest.
- g) Mengukur absorbansi tiap sample pada panjang gelombang yang sebelumnya telah di ukur.
- h) Membuat kurva kalibrasi konsentrasi vs absorbansi sehingga didapatkan persamaan garis linearnya.
- i) Persamaan garis linearnya digunakan untuk menentukan konsentrasi glukosa pada sampel.

1.4 Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Gula Pereduksi)

- a) Mengambil sampel dari larutan kurva kalibrasi dengan konsentrasi 0,25 mg/ml, dan 0,5 mg/ml.
- b) Membaca absorbansi masing-masing sampel pada panjang gelombang 500 hingga 550 nm dengan interval 2.

Tabel A.1 Tabel Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (Gula Pereduksi)

λ (nm)	Konsentrasi (mg/ml)	
	0.25	0.5
500	0.53	0.874
502	0.61	1.04
504	0.565	0.996
506	0.571	1.038
508	0.559	1.022
510	0.538	1.003
512	0.523	0.982
514	0.508	0.963
516	0.491	0.936
518	0.477	0.91
520	0.462	0.884
522	0.445	0.854
524	0.429	0.823

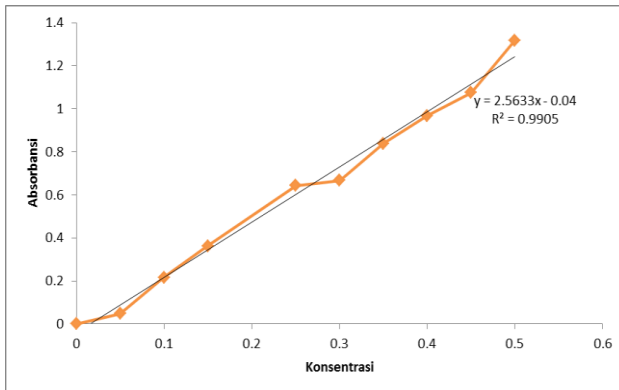
λ (nm)	Konsentrasi (mg/ml)	
	0.25	0.5
526	0.414	0.792
528	0.399	0.762
530	0.384	0.733
532	0.369	0.702
534	0.354	0.67
536	0.338	0.639
538	0.324	0.611
540	0.309	0.58
542	0.295	0.551
544	0.282	0.524
546	0.268	0.495
548	0.255	0.47
550	0.242	0.443

Maka panjang gelombang yang digunakan adalah 502 nm.

Contoh Pembuatan Kurva Kalibrasi

Tabel A.2 Nilai Absorbansi Metode DNS pada Berbagai Konsentrasi

Konsentrasi (mg/ml)	Absorbansi Rata-Rata
0	0.000
0.05	0.048
0.1	0.216
0.15	0.362
0.25	0.644
0.3	0.667
0.35	0.839
0.4	0.968
0.45	1.075
0.5	1.318



Gambar A.1 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Glukosa Metode DNS

Tabel A.3 Contoh Hasil Perhitungan Konsentrasi Gula Pereduksi pada Suhu 50°C

Waktu Sonikasi (menit)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/ml)
0	0.042	0.032
10	0.529	0.222
20	0.644	0.267
30	0.809	0.331
40	0.882	0.360
50	0.622	0.258
60	0.773	0.317
70	0.474	0.200
80	0.591	0.246

Contoh perhitungan

Persamaan garis linear:

$$y = 2,5633x - 0,04$$

Absorbansi pada 0 menit = 0,042, maka:

$$0,042 = 2,5633x - 0,04$$

$$0,042 + 0,04 = 2,5633x$$

$$x = 0,032 \text{ mg/ml}$$

maka konsentrasi gula pereduksi adalah 0,032 mg/ml

2. Analisa Kadar Pati (Metode Anthrone)

2.1 Pembuatan reagen Anthrone

- a) Membuat larutan Anthrone dengan menimbang Anthrone sebanyak 200 mg kemudian menambahkan H_2SO_4 95% hingga 100 ml.

2.2 Pembuatan Larutan Standar Glukosa

- a) Membuat larutan induk konsentrasi 1 mg/ml dengan menimbang glukosa sebanyak 100 mg kemudian menambahkan aquadest hingga 100 ml.
- b) Mengambil 10 ml dari larutan induk dan menambahkan dengan aquadest hingga 100 ml.
- c) Menyiapkan larutan standar glukosa dengan konsentrasi 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 mg/ml.
- d) Menyiapkan konsentrasi lainnya dengan cara yang sama.

2.3 Pembuatan Kurva Kalibrasi

- a) Mengambil larutan standar sebanyak 0 (blanko); 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 ml dan menambahkan aquadest hingga 1 ml ke dalam tabung reaksi kemudian mendinginkan larutan dalam air es
- b) Menambahkan 4 ml reagen Anthrone dan mengaduk larutan
- c) Memanaskan dalam *waterbath* 100°C selama 7,5 menit kemudian memasukkan larutan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi
- d) Melakukan pengukuran absorbansi untuk masing-masing konsentrasi

2.4 Penentuan Kadar Pati

- a) Menimbang 200 mg sample dan menambahkan beberapa tetes etanol 80% hingga basah, kemudian menambahkan 5 ml aquadest sambil diaduk hingga rata.

- b) Menambahkan 25 ml etanol panas (80%) sambil diaduk hingga rata.
- c) Melakukan sentrifugasi selama 5 menit, membuang supernatan kemudian menambahkan residu dengan etanol panas (80%) sebanyak 30 ml sambil diaduk rata.
- d) Melakukan sentrifugasi selama 5 menit dan membuang supernatan.
- e) Menambahkan aquadest sebanyak 5 ml pada residu akhir kemudian mendinginkan dalam air es.
- f) Dalam keadaan dingin, menambahkan *perchloric acid* sebanyak 6,5 ml sambil mengaduk hingga rata.
- g) Menambahkan 20 ml aquadest kemudian melakukan sentrifugasi selama 5 menit dan menyimpan supernatan dalam labu ukur 100 ml.
- h) Mengulang langkah e-g untuk residu hasil sentrifugasi.
- i) Melakukan pengenceran pada supernatan hasil sentrifugasi dengan menambahkan aquadest hingga 100 ml.
- j) Menyaring larutan dan membuang 5 ml larutan pertama.
- k) Mengambil 0,1 ml larutan yang telah disaring dan menambahkan aquadest hingga 1 ml.
- l) Mendinginkan larutan dalam air es kemudian menambahkan 4 ml reagen Anthrone.
- m) Mendinginkan larutan dalam air es dan mengaduknya hingga rata.
- n) Memanaskan larutan dalam *waterbath* 100°C selama 7,5 menit.
- o) Mendinginkan larutan secara mendadak dengan memasukkannya ke dalam air es.
- p) Membiarkan larutan pada suhu kamar (5-10 menit).

- q) Mengukur absorbansi tiap sample pada panjang gelombang yang sebelumnya telah di ukur.

2.4 Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Pati)

- Mengambil sampel dari larutan kurva kalibrasi dengan konsentrasi 0,01 mg/ml, 0,05 mg/ml, dan 0,1 mg/ml.
- Membaca absorbansi masing-masing sampel pada panjang gelombang 600 hingga 650 nm dengan interval 2.

Tabel A.4 Tabel Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (Pati)

λ (nm)	Konsentrasi (mg/ml)		
	0.01	0.05	0.1
600	0.152	0.153	0.866
602	0.153	0.154	0.872
604	0.153	0.155	0.877
606	0.154	0.155	0.882
608	0.155	0.156	0.886
610	0.156	0.156	0.892
612	0.156	0.157	0.895
614	0.156	0.157	0.908
616	0.157	0.157	0.911
618	0.156	0.157	0.906
620	0.156	0.157	0.908
622	0.156	0.157	0.91
624	0.155	0.156	0.903

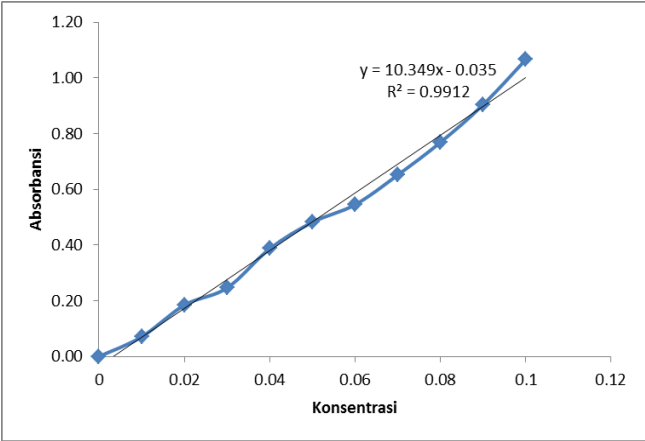
λ (nm)	Konsentrasi (mg/ml)		
	0.01	0.05	0.1
626	0.155	0.155	0.91
628	0.154	0.154	0.908
630	0.152	0.153	0.906
632	0.15	0.151	0.902
634	0.149	0.149	0.897
636	0.147	0.148	0.892
638	0.144	0.145	0.884
640	0.141	0.142	0.877
642	0.138	0.14	0.868
644	0.135	0.136	0.858
646	0.132	0.132	0.847
648	0.128	0.13	0.838
650	0.125	0.126	0.826

Maka panjang gelombang yang digunakan adalah 616 nm.

Contoh Pembuatan Kurva Kalibrasi

Tabel A.5 Nilai Absorbansi Metode Anthrone Pati pada Berbagai Konsentrasi

Konsentrasi	Absorbansi
(mg/ml)	Rata-Rata
0	0.000
0.01	0.071
0.02	0.185
0.03	0.246
0.04	0.387
0.05	0.482
0.06	0.545
0.07	0.652
0.08	0.769
0.09	0.904
0.1	1.066



Gambar A.2 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Glukosa Metode Anthrone Pati

Tabel A.6 Contoh Hasil Perhitungan Kadar Pati

Waktu Sonikasi (menit)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/ml)	Kadar Pati (%)
0	0.912	0.092	41.178
10	0.389	0.041	18.437
20	1.074	0.107	48.222
30	0.878	0.088	39.714
40	0.477	0.049	22.263
50	0.679	0.069	31.061
60	0.242	0.027	12.045
70	0.548	0.056	25.350
80	0.538	0.055	24.915

Contoh perhitungan

Persamaan garis linear:

$$y = 10,349x - 0,035$$

Absorbansi pada 0 menit = 0,912 maka:

$$0,912 = 10,349x - 0,035$$

$$0,912 + 0,035 = 10,349x$$

$$x = 0,092 \text{ mg/ml}$$

$$\text{Kadar pati (\%)} = (\text{konsentrasi pati} \times 10 \times 100 \times 0,9) / 100$$

$$= (0,092 \times 10 \times 100 \times 0,9) / 100$$

$$= 41,178 \%$$

3. Analisa Kadar Selulosa (Metode Anthrone)

3.1 Pembuatan reagen Anthrone

- Membuat reagen Asetat/Nitrat (A/N) dengan mencampur 150 mL asam asetat 80% ke dalam 15 mL asam nitrat pekat.
- Membuat reagen Anthrone dengan mencampur 200 mg reagen Anthrone ke dalam 100 mL H₂SO₄ 95%.

3.2 Pembuatan Larutan Standar Selulosa

- a) Membuat larutan induk konsentrasi 10 mg/mL dengan melarutkan 100 mg standar selulosa ke dalam 10 mL asam sulfat 67%.
- b) Mendiamkan larutan tersebut selama 1 jam.
- c) Mengambil 1 mL larutan dan melakukan pengenceran hingga 100 mL dengan aquadest sehingga konsentrasi larutan menjadi 0,1 mg/mL.
- d) Menyiapkan larutan standar selulosa dengan konsentrasi 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1 mg/mL.

3.3 Pembuatan Kurva Kalibrasi

- a) Mengambil larutan standar sebanyak 0 (blanko); 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 mL dan menambahkan aquadest hingga 1 ml ke dalam tabung reaksi kemudian mendinginkan larutan dalam air es.
- b) Menambahkan 4 mL aquadest ke dalam masing-masing larutan standar.
- c) Tetap pada kondisi dingin, menambahkan 10 mL reagen Anthrone dan mengaduk larutan hingga homogen.
- d) Memanaskan dalam *waterbath* 100°C selama 16 menit kemudian memasukkan larutan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- e) Membiarkan larutan pada suhu kamar selama 5-10 menit.
- f) Melakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang yang sebelumnya telah di ukur (pada masing-masing konsentrasi).

3.4 Penentuan Kadar Selulosa

- a) Menimbang 500 mg sampel dan menambahkan aquadest hingga 10 mL ke dalam sampel.
- b) Mengaduk larutan hingga homogen dan melakukan sentrifugasi selama 5 menit.

- c) Membuang supernatan dan menambahkan 3 mL reagen A/N ke dalam residu sedikit demi sedikit.
- d) Memanaskan sampel dalam *waterbath* pada suhu 100°C selama 30 menit.
- e) Mendinginkan larutan secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- f) Melakukan sentrifugasi selama 5 menit kemudian membuang supernatan.
- g) Menambahkan 10 mL aquadest ke dalam residu sedikit demi sedikit dan mencampur hingga homogen.
- h) Melakukan sentrifugasi selama 5 menit kemudian membuang supernatan sehingga diperoleh residu akhir.
- i) Menambahkan 10 mL asam sulfat 67% ke dalam residu akhir.
- j) Mendiamkan larutan tersebut selama 1 jam.
- k) Mengambil 1 mL larutan dan melakukan pengenceran hingga 100 mL.
- l) Mengambil 1 mL larutan sampel yang telah diencerkan kemudian menambahkan 4 mL aquadest ke dalamnya.
- m) Dalam kondisi dingin, menambahkan 10 mL reagen Anthrone dan mengaduk larutan hingga homogen.
- n) Memanaskan dalam *waterbath* 100°C selama 16 menit kemudian memasukkan larutan dalam air es secara mendadak untuk menghentikan reaksi.
- o) Membiarkan larutan pada suhu kamar selama 5-10 menit.
- p) Melakukan pengukuran absorbansi pada panjang gelombang yang sebelumnya telah diukur untuk tiap sampel.

3.5 Menentukan Panjang Gelombang Maksimum (Selulosa)

- Mengambil sampel dari larutan kurva kalibrasi dengan konsentrasi 0,01 mg/ml, 0,05 mg/ml, dan 0,1 mg/ml.
- Membaca absorbansi masing-masing sampel pada panjang gelombang 600 hingga 650 nm dengan interval 2.

Tabel A.7 Tabel Penentuan Panjang Gelombang Maksimum (Selulosa)

λ (nm)	Konsentrasi (mg/ml)		
	0.01	0.05	0.1
600	0.156	0.644	1.184
602	0.156	0.645	1.201
604	0.157	0.645	1.218
606	0.158	0.645	1.235
608	0.158	0.646	1.252
610	0.16	0.646	1.269
612	0.161	0.648	1.286
614	0.161	0.648	1.303
616	0.163	0.65	1.356
618	0.163	0.65	1.362
620	0.164	0.651	1.366
622	0.164	0.651	1.366
624	0.165	0.653	1.367

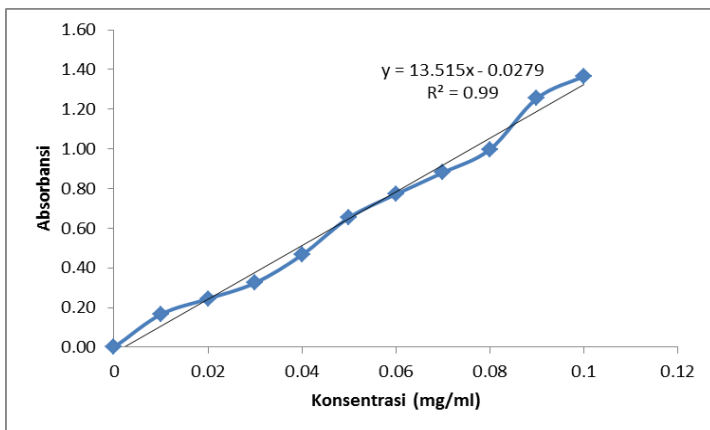
λ (nm)	Konsentrasi (mg/ml)		
	0.01	0.05	0.1
626	0.165	0.652	1.329
628	0.164	0.651	1.319
630	0.164	0.651	1.306
632	0.164	0.649	1.294
634	0.163	0.649	1.281
636	0.162	0.649	1.269
638	0.162	0.649	1.256
640	0.162	0.649	1.243
642	0.161	0.646	1.231
644	0.16	0.645	1.218
646	0.16	0.645	1.206
648	0.159	0.644	1.193
650	0.159	0.643	1.180

Maka panjang gelombang yang digunakan adalah 624 nm.

Contoh Pembuatan Kurva Kalibrasi

Tabel A.8 Nilai Absorbansi Metode Anthrone Selulosa pada Berbagai Konsentrasi

Konsentrasi	Absorbansi
(mg/ml)	Rata-Rata
0	0.000
0.01	0.166
0.02	0.244
0.03	0.324
0.04	0.466
0.05	0.654
0.06	0.772
0.07	0.881
0.08	0.998
0.09	1.255
0.1	1.367



Gambar A.3 Kurva Kalibrasi Larutan Standar Metode Anthrone Selulosa

Tabel A.9 Contoh Hasil Perhitungan Kadar Selulosa

Waktu Sonikasi (menit)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/ml)	Kadar Selulosa (%)
0	0.340	0.027	5.444
10	0.482	0.038	7.551
20	0.387	0.031	6.135
30	0.257	0.021	4.216
40	0.249	0.020	4.093
50	0.357	0.028	5.696
60	0.244	0.020	4.024
70	0.322	0.026	5.173
80	0.233	0.019	3.861

Contoh perhitungan

Persamaan garis linear:

$$y = 13,515x - 0,0279$$

Absorbansi pada 0 menit = 0,340 maka:

$$0,340 = 13,515x - 0,0279$$

$$0,340 + 0,0279 = 13,515x$$

$$x = 0,027 \text{ mg/ml}$$

$$\begin{aligned} \text{Kadar Selulosa (\%)} &= (\text{konsentrasi selulosa} \times 10 \times 100) / 500 \\ &= (0,027 \times 10 \times 100) / 500 \\ &= 5,444 \% \end{aligned}$$

4. Analisa Kadar Selulosa, Hemiselulosa, dan Lignin (Metode Chesson, Datta 1981)

- 1 g sampel kering (berat a) ditambahkan 150 ml H₂O dan direflux pada suhu 100°C selama 1 jam.
- Menyaring sampel yang telah direflux dan mencuci hasil saringan tersebut dengan 300 ml air panas.
- Mengeringkan residu dalam oven pada suhu 60°C sampai beratnya konstan dan kemudian ditimbang (berat b).

- d) Menambahkan 150 ml H_2SO_4 0,5M ke dalam sampel kering kemudian melakukan reflux selama 1 jam pada suhu 100°C .
- e) Menyaring sampel dan mencuci hasil saringan tersebut dengan aquadest hingga pH netral kemudian mengeringkan residu dalam oven pada suhu 60°C .
- f) Menambahkan 10 ml H_2SO_4 72% ke dalam residu kering dan mendingkannya pada suhu kamar selama 4 jam.
- g) Menambahkan 150 ml H_2SO_4 0,5M dan melakukan reflux pada suhu 100°C selama 1 jam.
- h) Menyaring residu kemudian mencuci residu tersebut dengan aquadest hingga pH netral.
- i) Mengeringkan sampel dalam oven pada suhu 105°C hingga beratnya konstan dan ditimbang (berat d).
- j) Melakukan proses pengabuan didalam furnace pada suhu 600°C selama 4 jam kemudian menimbang berat padatan yang tersisa sebagai berat e.
- k) Menghitung berat selulosa, hemiselulosa, dan lignin sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Hemiselulosa (\%)} &= (\text{b}-\text{c})/(\text{a}) \times 100\% \\ \text{Selulosa (\%)} &= (\text{c}-\text{d})/(\text{a}) \times 100\% \\ \text{Lignin (\%)} &= (\text{d}-\text{e})/(\text{a}) \times 100\% \end{aligned}$$

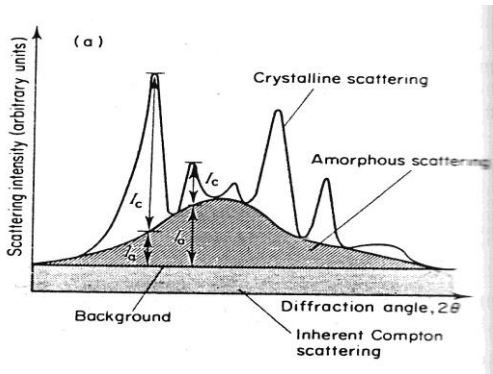
Tabel A.10 Perhitungan Analisa Chesson untuk Onggok Murni

Sampel	Berat a (gram)	Berat b (gram)	Berat c (gram)	Berat d (gram)	Berat e (gram)	Selulosa (%)	Hemiselulosa (%)	Lignin (%)
Native Onggok	1	0.4571	0.2267	0.0603	0.0389	16.64	23.04	2.14

5. Analisa XRD

Menghitung kristalinitas dengan rumus :

Kristalinitas = (Luasan daerah kristal/ Luasan total) x 100%
= ((Luasan total – luasan amorf) / Luasan total) x 100%



Gambar A.4 Penentuan Derajat Kristalinitas (Wang,dkk, 2007)

Tabel A.11 Hasil Perhitungan XRD untuk Onggok Murni dan Setelah di Proses

Keterangan	Luasan Total				Luasan Amorf				Kristalinitas (%)
	1	2	3	mean S	1	2	3	mean	
Native Onggok	223826	223667	223442	223645.00	188141	188122	188545	188269.33	15.82
Son 50C 10min	106578	106678	106634	106630.00	90978	90976	90964	90972.67	14.68
Son 50C 70min	80451	80981	80567	80666.33	69802	69872	69798	69824.00	13.44
Son 50C 10min - Hidro 10 min	26981	26945	27098	27008	25124	25098	25054	25092.00	7.09
Son 50C 70min - Hidro 10 min	19881	19870	19768	19839.67	18085	18098	18124	18102.33	8.76

BIODATA PENULIS



Rr. Siti Khansa Dwi Prini, mahasiswi kelahiran Surabaya, 29 Juli 1995. Penulis telah menempuh Pendidikan formal di TK Aisyah Sidoarjo, SD Pucang II Sidoarjo, SD Pertiwi Kota Medan, SMPN 1 Cirebon, dan SMAN 1 Cirebon. Setelah itu, penulis melanjutkan Pendidikan sarjana di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun 2013-2017.

Pada tahun terakhir kuliah, penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material untuk menyelesaikan tugas pra desain pabrik dan skripsi. Melalui bimbingan dari Ibu Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D dan Ibu Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S, penulis dapat menyelesaikan tugas pra desain pabrik yang berjudul **“Pra Desain Pabrik Klorin Dioksida (ClO_2) Dengan Proses SVP HP-A”** serta dengan bimbingan Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Bapak Firman Kurniawansyah, ST., mampu menyelesaikan skripsi dengan judul **“Produksi Gula Pereduksi Dari Degradasi Onggok Limbah Tapioka Menggunakan Metode Sonikasi Dan Hidrotermal Dengan Penambahan Katalis Asam Oksalat”**. Penulis dapat dihubungi melalui nomor 081234367745 maupun email : skdprini@gmail.com.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

BIODATA PENULIS



Dewanta Renarda Prihartara, mahasiswa kelahiran Kediri, 24 Juli 1995. Penulis telah menempuh Pendidikan formal di TK Kosgoro Surabaya, SDN Menanggal 601 Surabaya, SMPN 22 Surabaya, dan SMAN 15 Surabaya. Setelah itu, penulis melanjutkan Pendidikan sarjana di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun 2013-2017.

Pada tahun terakhir kuliah, penulis melakukan penelitian di Laboratorium Teknologi Material untuk menyelesaikan tugas pra desain pabrik dan skripsi. Melalui bimbingan dari Ibu Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D dan Ibu Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S, penulis dapat menyelesaikan tugas pra desain pabrik yang berjudul **“Pra Desain Pabrik Klorin Dioksida (ClO_2) Dengan Proses SVP HP-A”** serta dengan bimbingan Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng dan Bapak Firman Kurniawansyah, ST., mampu menyelesaikan skripsi dengan judul **“Produksi Gula Pereduksi Dari Degradasi Onggok Limbah Tapioka Menggunakan Metode Sonikasi Dan Hidrotermal Dengan Penambahan Katalis Asam Oksalat”**. Penulis dapat dihubungi melalui nomor 081331947414 maupun email : drenarda@gmail.com.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)